Über einige p.-Diarylamino-terephtalsäuren und Chinacridone

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

NATALIE ANITSCHKOFF GEB. PANTSCHENKO
aus Rostow am Don

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1934

Tag der Promotion: 14. Dezember 1934

44.

Referenten: Professor Dr. W. Schlenk
Professor Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. H. L i e b e r m a n n ausgeführt.

Ich möchte mir erlauben, ihm an dieser Stelle für sein warmes Interesse und seine wertvolle und liebenswürdige Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltverzeichnis

Seite

Einführung 1

Theoretischer Teil 2

Experimenteller Teil 18

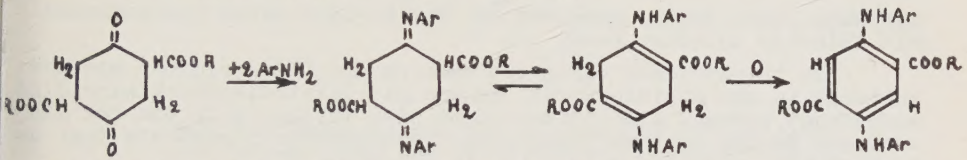
Zusammenfassung 39

Verzeichnis der im Laufe der Arbeit neu dargestellten Substanzen 41

E i n f ü h r u n g

Die p.Diarylaminoterephtalsäureester wurden von H. Liebermann durch Kondensation primärer Amine mit Succinylobernsteinsäureester und anschliessende Oxydation der Kondensationsprodukte dargestellt.1) Die Verseifung dieser Ester ergab die Säuren. Die Konstitution der Säuren ist durch ihre Bildungsweise bestimmt.

Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Succinylobernsteinsäureester — Diaryliminosuccinylobernsteinsäureester — Diarylaminodihydroterephtalsäureester — Diarylaminoterephtalsäureester

Letztere Ester bilden rote schön ausgeprägte Kristalle. Die meisten von ihnen liessen sich auch, bei Anwendung verschiedener Kristallisationsmittel, in einer zweiten, andersfarbigen Modifikation erhalten. Diese Chromoisomerie ist wohl auf die verschiedene gegenseitige Absättigung der Partialvalenzen der Amino- und Carbonylgruppen zurückzuführen. 2)

Durch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den p.Dianilidoterephtalsäureester erhielt H. Liebermann 2,5 Dianilidotetraphenyl-p.xylylenglykol. 3)

Die violetten bis blau-violetten Diarylaminoterephtalsäuren wurden in Form kleiner Kristalle aus den Amylalkohol- oder Nitrobenzollösungen erhalten. Die beiden an Stickstoff gebundenen beweglichen Wasserstoffatome lassen sich durch den Austausch gegen Nitrosogruppen und Benzoylreste nachweisen. 4)

Als Dicarbonsäuren liefern die p.Diarylaminoterephtalsäuren über die Dichloride Diamide. 5)

Durch die Kondensation dieser Säuren kam H. Liebermann zu Chinacridonen. 6)

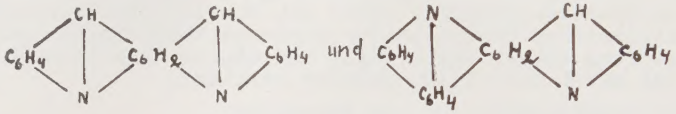
---

1) Ann. 404, S. 276 (1914)
2) H. Liebermann, Ann. 404, S. 281 (1914)
3) " " 404, S. 302 (1914)
4) " " 404, S. 282 (1914)
5) Gliksmann, Dissertation a.d. Techn. Hochschule
6) H. Liebermann, Ann. 404, S. 286 (1914)

Theoretischer Teil

1. Allgemeines über Chinacridone

Die Chinacridine sind Verbindungen, die aus einem orthokondensierten Fünfkern-System, welch letzterer drei Benzol- und zwei Pyridinkerne enthält, bestehen; die beiden Pyridinkerne sind symmetrisch mittelständig enthalten.



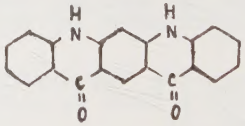
Der Name rührt daher, dass man sie vom Acridin durch Kondensation mit Chinolin ableiten kann.

Die Chinacridone verhalten sich zu den Chinacridinen wie die Acridone zu den Acridinen. Sie können als Diketodihydrochinacridine aufgefasst werden. Alle Chinacridone sind farbig: gelb und rot bis violett. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie fast unlöslich.

Charakteristisch ist für diese Gruppe die starke Fluorescenz ihrer schwefelsauren und alkoholisch alkalischen Lösungen. Beim Erhitzen verkohlen einige Chinacridone, die anderen schmelzen über 300°.

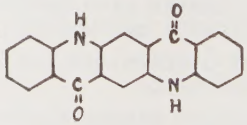
Es sind 5 isomere Chinacridone denkbar, die durch verschiedene Anellierung der Acridon und Oxy. Chinolinringe sich unterscheiden:

1.



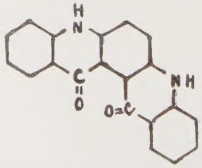
lineare Chinacridone mit zu einander metaständigen Iminogruppen und metaständigen Carbonylgruppen

2.

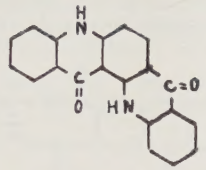


lineare Chinacridone mit zu einander paraständigen Carbonyl- und Iminogruppen

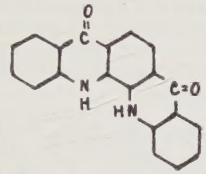
3.



anguläre Chinacridone mit zu einander orthoständigen Carbonylgruppen und paraständigen Iminogruppen

4. 

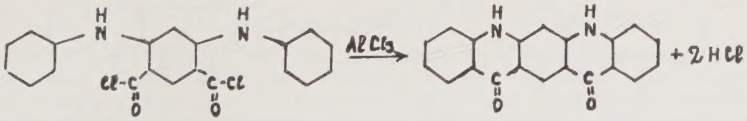
anguläre Chinacridone mit zu einander metaständigen Carbonylgruppen und metaständigen Iminogruppen

5. 

anguläre Chinacridone mit zu einander orthoständigen Iminogruppen und paraständigen Carbonylgruppen

Es sind bereits von den ersten 4 Typen die Chinacridone selbst oder ihre Derivate bekannt.

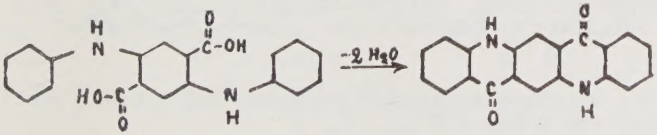
1. Eckert u. Seidel 7) behandelten die 4,6 Dianilidoisophtalsäure, in Xylol suspendiert, mit Phosphorpentachlorid. Die Säure löste sich, indem sie in Chlorid überging. Durch Zugabe von Aluminiumchlorid trat unter stürmischer Salzsäureentwicklung die Kondensation zu Chinacridon (1) ein.



Dieses, von Eckert und Seidel gewonnene Chinacridon, kristallisiert aus Nitrobenzollösung in Form gelber Nadeln. Die schwefelsaure Lösung ist violett und fluoresciert rot.

2. Isomeres lineares Chinacridon (Form 2) erhielt Hirsch 8) durch Kondensation der p.Dianilidoterephtalsäure.

Der Reaktionsverlauf ist folgender.

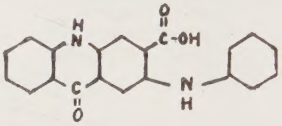


Diese Kondensation bietet insofern Schwierigkeiten, als einerseits viele energisch wirkende wasserabspaltende Mittel unreine Produkte liefern, - andererseits erhält man durch milde Reagenzien geringe

---

7) J.f.Ch. (2) 102, S. 354 (1921)
8) Dipl.Arb. T.H. (1925)

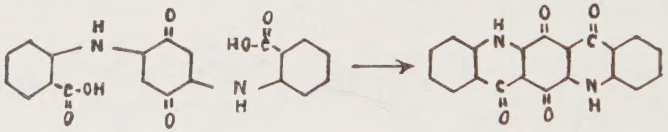
Ausbeuten. Die Hauptmenge bleibt entweder unverändert, oder es entsteht unter Austritt nur eines Moleküls Wasser die Anilidoacridoncarbonsäure:



Anschliessend an die Arbeiten der Schüler H. Liebermanns, die die Darstellungsmethoden weiterer Chinacridone dieses Formeltyps untersuchten, kam ich zu viel besseren Ergebnissen beim Schmelzen der p.Diarylaminoterephtalsäuren mit Borsäure. Diese Kondensation, die ich auf Anregung Prof. Liebermanns ausführte, gelang mit der gewöhnlichen Borsäure am besten.

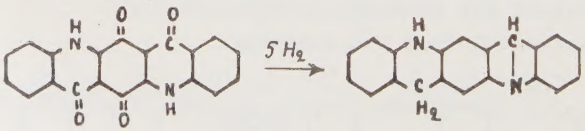
Das Chinacridon selbst ist ein violett-rotes, amophes, unschmelzbares Pulver. In den meisten organischen Solvenzien ist es vollständig unlöslich. Im Pyridin, Chinolin, Anilin geht es zum geringen Teil in der Siedehitze in Lösung. Die Flüssigkeiten sind rötlich gefärbt. Beim Erkalten fällt das Chinacridon in Form violetter Flocken wieder aus. Die alkoholisch-alkalische Lösung ist kornblumenblau und fluoresciert rot. Bei längerem Stehen geht die Farbe allmählich in grün, dann in gelb über. Die schwefelsaure Lösung ist kirschrot in Durchsicht, und blauviolett in Aufsicht.

Zu gleichem Typ gehört auch das Chinacridonchinon, welches von Lesnianski 9) durch Erhitzen auf 145 - 155° der Benzochinondianthranilsäure in conz. Schwefelsäure hergestellt wurde:



Es ist ein amorphes gelbes Pulver, das beim Erhitzen teilweise in Gestalt dunkel oranger Nädelchen sublimiert. In den wichtigsten organischen Solvenzien ist es unlöslich.

Aus diesem Chinacridonchinon erhielt Lesnianski durch Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome das Dihydrochinacridin:



dunkel-rote, metall-glänzende, in Benzol und Alkohol lösliche Mikrokristalle vom Schmp 379°.

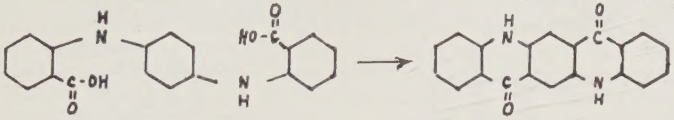
3. F. Ullmann 10) stellte das anguläre Chinakridon (der Form 3) her, in dem er die in conz. Schwefelsäure gelöste p.Phenylendianthranilsäure auf 98° - 100° erhitzte. Aus seiner gelb-grün fluorescierenden Lösung in alkoholischer Kalilauge kristallisiert das

---

9) Ber. 51, S. 701 (1918)
10) Ber. 39, S.1693 (1906)

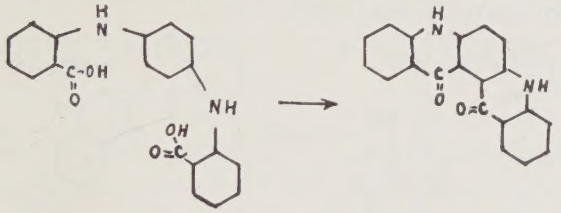
Chinacridon, nach Zutropfen von siedend heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung, in Form gelber Nadeln, die bei 394° schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

F. Ullmann nahm an, dass das von ihm hergestellte Chinacridon ein lineares wäre. Dementsprechend müsste der Ringschluss sich nach folgender Weise vollziehen:



p. Phenylendianthranilsäure Chinacridon

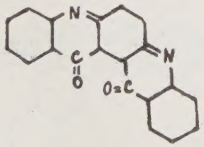
Diese Auffassung kann jedoch nicht als richtig gelten, denn sonst müsste das von ihm hergestellte Chinacridon mit dem von H.Liebermann entdeckten identisch sein, dessen Struktur durch seine Bildungsweise eindeutig bestimmt ist. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Kondensation der p.Phenylendianthranilsäure führt also zu einem isomeren angulären Chinacridon; sie erfolgt folgendermassen:



p. Phenylendianthranilsäure Chinacridon

Dieser Reaktionsverlauf stimmt auch mit der Tatsache überein, dass sich bei der Möglichkeit der Bildung einer linearen oder einer angulären Form, stets die letztere bildet. Die Literatur hierüber wurde von W. Marckwald zusammengefasst. 11) Hinsberg 12) nahm sogar an, dass ein lineares System einer gewissen Anzahl von Ringen überhaupt nicht existenzfähig wäre, da in ihm zu grosse Spannungen entstehen würden.

Tatsächlich erfordert die Kondensation der p.Diarylaminoterephtalsäuren, die zu den linearen Chinacridonen führt, energischere Einwirkung, als die zu den angulären oder linear-angulären führende.Doch erweisen sich die linearen Chinacridone, wie aus dieser Arbeit ersichtlich wird, als höchst stabile Gebilde. Dementsprechend angulär ist auch das Dehydrochinacridon, welches Kalb 13) aus dem von Ullmann



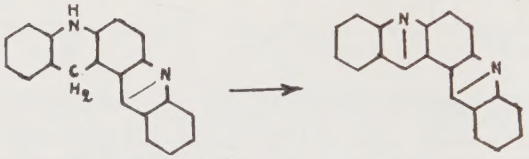
entdeckten Chinacridon durch Oxydation deselben mit Bleidioxyd hergestellt hat. Es kristallisiert in blau-schwarzen Blättchen, die

---

11) Ann. 274, S.331 (1883)
12) Ber. 36(4) 4051 (1903) Ann. 319, S. 285 (1901)
13) Ber. 43 , 2210 (1910)

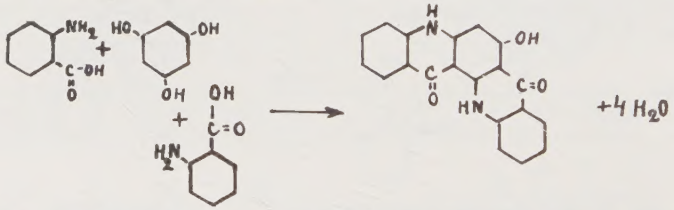
sich in Benzol, Chloroform, Eisessig mit blauer Farbe lösen. Das Dehydrochinacridon wirkt stark oxydierend, indem es in das gelbe Chinacridon übergeht.

Dieses Chinacridon wurde von Ullmann und Maag 14) durch allmähliches Eintragen von Natrium in die heisse alkoholische Suspension, in das gegen hohe Temperatur unbeständige Dihydrochinacridin übergeführt. Letzteres wird, in Eisessig gelöst, unter Einwirkung von wenig Salpetersäure über das Chinacridonnitrat zu Chinacridin oxydiert:



Das Chinacridin, in Form gelb gefärbter feiner Nadeln schmilzt bei 245°. Seine Lösungen sind meist gelb mit grüner Fluorescenz.

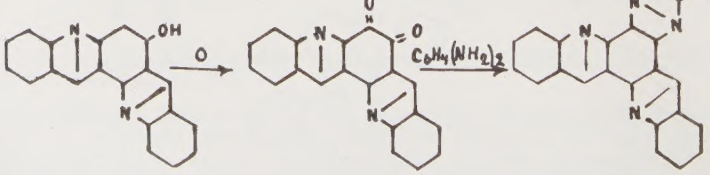
4. Das oxy. Chinacridon der isomeren angulären Form (4) erhielt Niementowski 15) durch Erhitzen berechneter Mengen Anthranilsäure mit Phloroglucin auf 150°:



Die anguläre Anellierung dieses oxy. Chinacridons hat Niementowski durch den oxydativen Abbau desselben bewiesen. 16)

Es ist in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt über 360°.

Durch Erhitzen berechneter Mengen o.Aminobenzaldehyds (2 Mol.) mit Phloroglucin (1 Mol.) bis zur Verflüssigung erhielt Niementowski 17) das oxy Chinacridin der gleichen Form. Niementowski bewies seine anguläre Ringanordnung durch die Oxydation desselben zu 3,4 Diketo -β - chinacridin und die Azinbildung aus dem Oxydationsprodukt mit o Phenylendiamin.



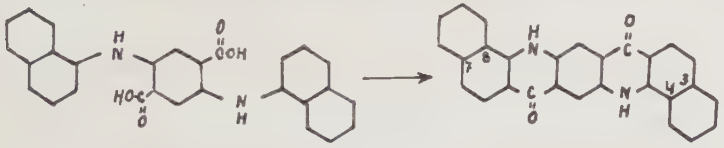
3,4 Diketo-β - chinacridin β. Chinacridazin

14) Ber. 40, S. 2522 (1907)
15) Ber. 29, S. 76 (1896)
16) Ber. 52, S. 461 (1919)
17) Ber. 39, S. 385 (1906)

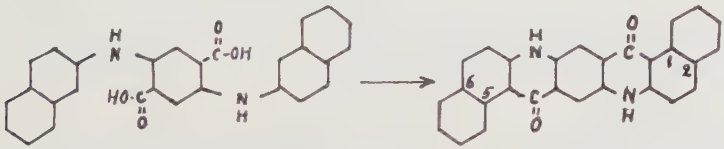
Das oxy-Chinacridin kristallisiert in Form granat-schwarzer glänzender Nadeln, schmilzt bei 360°, löst sich leicht im Eisessig.

Meine Aufgabe war es, das von H. Liebermann entdeckte isomere Chinacridon und einige seiner Homologen näher zu untersuchen.

Wie ich oben erwähnte, haben schon vor mir mehrere seiner Schüler versucht, zu Chinacridonen zu gelangen, indem sie die Einwirkung verschiedener Kondensationsmittel auf p.Diarylaminoterephtalsäuren untersuchten. Dabei erwies es sich, dass die von Eckert u. Seidel 18) angewandte Methode bei der Kondensation der Dianilidoisophtalsäure, mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid, in diesen Fällen chlorhaltige Produkte liefert. 19) Befriedigende Resultate, doch nur in einigen Fällen, ergibt das Erhitzen mit 73%iger Schwefelsäure. Gruhn hat auf diese Weise die p.Di -α- und p.Di-β- Naphtylaminoterephtalsäuren zu den entsprechenden linear-angulären Dibenzochinacridonen kondensiert 20):



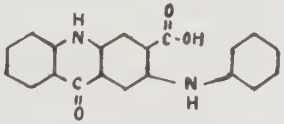
p.Di-α-naphtylaminoterephtalsäure — 3,4;7,8 Dibenzochinacridon



p.Di-β-naphtylaminoterephtalsäure — 1,2;5,6 Dibenzochinacridon

Die Reaktionsprodukte sind rein und entstehen in sehr guter Ausbeute.

Wird die p.Dianilidoterephtalsäure mit conz. Schwefelsäure auf 100° erhitzt, so kommt das Chinacridon nicht zustande. 21, Beim Erhitzen mit 73%iger Schwefelsäure auf 115° bildet die Dianilidoterephtalsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser die Phenylaminoacridoncarbonsäure:



Ueber 120° tritt die Kondensation zum Chinacridon zwar ein, doch konnte hierbei das Reaktionsprodukt nicht schwefelfrei erhalten werden. 22)

---

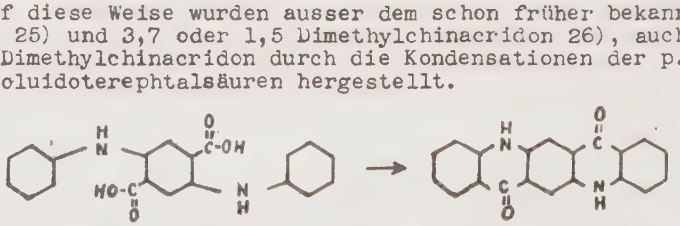
18) J.f.Ch. (2) 102, S. 338 (1921)
19) Gliksmann, Dipl.Arb. T.H. (1924)
20) Dipl.Arb. T.H. (1928)
21) Hirsch, Dipl.Arb. T.H. Bln (1925)
22) Hammerich, Dipl.Arb. T.H. Bln (1928)

Durch die Anwendung des Phosphorpentoxyds als Kondensationsmittel erhielt Kirchhof aus der p.Di-β naphtylaminoterephtalsäure das reine 1,2;5,6 Dibenzochinacridon. 23) Aus der p.Di-α-naphtylaminoterepftalsäure liess sich so das 3,4;7,8 Dibenzochinacridon nicht erhalten.

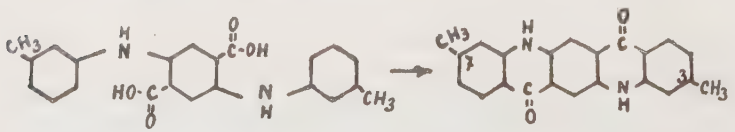
Hammerich führte die Kondensation der p.Dianilidoterephtalsäure mit Phosphorpentoxyd aus, indem er das Gemisch, in organisches Solvenzien suspendiert, zum Sieden erhitzte. 24) Bei der Anwendung niedrig siedender Flüssigkeiten (Benzol, Xylol) fand keine Reaktion statt. Im Tetralin suspendiert, wird ein Teil der p.Dianilidoterephtalsäure zum Chinacridon kondensiert. Quantitativ kann hierbei die Reaktion kaum verlaufen, da weder das Ausgangsmaterial, noch das Kondensationsprodukt sich im Tetralin lösen und somit die Substanz nur schwer völlig angegriffen werden kann. Bei meinen späteren, auf die gleiche Weise ausgeführten Kondensationsversuchen, gab auch das 4stündige Erhitzen des Gemisches annähernd das gleiche Ergebnis wie das 1 bis 2stündige. Es entsteht ein Gemisch von unveränderter und halbkondensierter Säure, von Chinacridon, einer von Tetralin stammenden unlöslichen Substanz und Phosphorsäure. Erst wird durch das Auskochen des Gemisches mit Wasser die Phosphorsäure entfernt, dann die unveränderte und halbkondensierte Säure mit verdünntem Alkali in Lösung gebracht. Vom entstandenen Nebenprodukt lässt sich das Chinacridon durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Kalilauge trennen.

Um ein Suspensionsmittel zu finden, das kein Nebenprodukt bildet, wurde es in vorliegender Arbeit versucht, Naphtalin statt Tetralin zu verwenden, doch hierbei entstanden noch stärker verunreinigte Produkte. Als geeignetes Suspensionsmittel erwies sich Cymol. Es bildet kein Nebenprodukt und siedet in dem Temperaturbereich der Chinacridonbildung.

Auf diese Weise wurden ausser dem schon früher bekannten Chinacridon 25) und 3,7 oder 1,5 Dimethylchinacridon 26), auch das 2,6 und 4,8 Dimethylchinacridon durch die Kondensationen der p.Di o- und p.Di-p.Toluidoterephtalsäuren hergestellt.



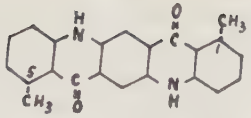
p.Dianilidoterephtalsäure Chinacridon



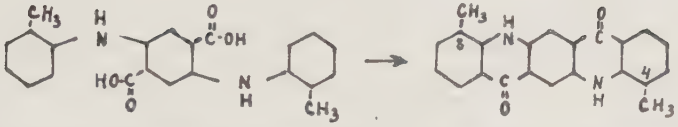
p.Di-m.toluidoterephtalsäure 3,7 Dimethylchinacridon

---

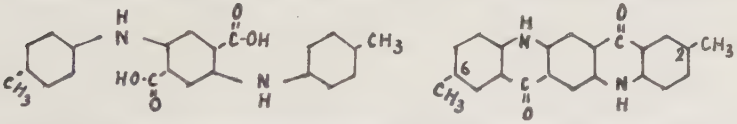
23) Kirchhof, Dipl.Arb. T.H. Bln (1921)
24) Hammerich,Dipl.Arb. T.H. Bln (1928)
25) Hammerich,Dipl.Arb. T.H. Bln (1928)
26) Kirchhof, Dipl.Arb. T.H. Bln (1921)



1,5 Dimethylchinacridon



p.Di-o-toluidoterephtalsäure 4,8 Dimethylchinacridon



p.Di-p-toluidoterephtalsäure 2,6 Dimethylchinacridon

Alle vier oben erwähnten Chinacridone sind violett-rote Pulver und zeigen sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Die Farbe des Chinacridons, in dem die Methylgruppen p. ständig zu den Aminogruppen sind, ist etwas mehr nach violett verschoben.

p.Di-o. und p.anisidoterephtalsäure liessen sich nicht nach der gleichen Methode zu den entsprechenden p.Dimethoxychinacridonen kondensieren.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist violett, gummiartig, in alkoholischer Kalilauge unlöslich; sie konnte nicht gereinigt und näher untersucht werden. Ein geringer Teil löst sich in alkoholischer Kalilauge und färbt sie grau-violett mit roter Fluorescenz. Durch Verdünnen mit Wasser und Ansauern mit Salzsäure werden violette Flocken gefällt. Dieser Niederschlag ist aber den Analysenwerten nach nicht das erwartete Dimethoxychinacridon. Die Substanz enthielt nur ungefähr die Hälfte des für Dimethoxychinacridon berechneten Stickstoffs.

Phosphoroxychlorid, als Kondensationsmittel durch dessen Anwendung auf Diarylamino o.Carbonsäuren Lesnianski 27) reine Acridone erhalten hatte, gab bei der Einwirkung auf p.Dianilido, p.Ditoluido und p.Dianisidoterephtalsäuren durch Chlor verunreinigte Produkte, die auch nach mehrfachem Lösen in alkoholischer Kalilauge und Fällen halogenhaltig waren. Ihre Lösungen in alkoholischer Kalilauge sind andersfarbig: smaragd-grün, und besitzen keine Fluorescenz.

Auch das Erhitzen der p.Di.p.Anisidoterephtalsäure mit Bromwasserstoff Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 130 - 140° führte nicht zu dem erwünschten Chinacridon.

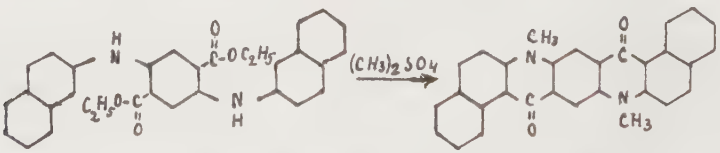
Eine neue, in dieser Arbeit beschriebene Darstellungsmethode, bei der reine Chinacridone mit nahezu quantitativer Ausbeute erzielt werden, ist das Schmelzen der zu kondensierenden Säuren mit gewöhnlicher Borsäure. Dieses Verfahren wurde mit Erfolg sowohl mit den p.Dianilido-, p.Ditoluido- wie auch mit der p.Di p. und p.Di o. Anisidoterephtalsäure ausgeführt.

---

27) Ch.C. Jahr 1929, S. 3105

Eine der oben erwähnten Säuren wird im Mörser mit der 5fachen Menge Borsäure gut verrieben, das Gemisch ca. 1/4 Std. im Trockenschranke bis 130° getrocknet und dann in einem weiten Reagenzglase im Metallbade bis zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelztemperatur dieser Gemische liegt im Bezirke von 250° bis 290°. Darauf wird die Temperatur unter ständigem Umrühren der Schmelze mit einem Glasstab allmählich um weitere 20 bis 30° erhöht. Unter Aufquellen der Substanz tritt die Reaktion ein. Die Farbe der anfangs violetten Schmelze wird bräunlich-rot. In ca. 1/2 Std. ist die Reaktion vollendet, indem das Gemisch zu einer harten Masse erstarrt. Nach Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit wässerigem Alkali versetzt und auf einem Wasserbade erhitzt. Indem die Borsäure in Lösung geht, erweicht das Reaktionsprodukt. Dieses wird dann in einen geräumigen Kolben gespült, mit verd. Alkali bis zur alkalischen Reaktion versetzt, gekocht und filtriert. Die Borsäure, die sehr geringen Mengen unveränderten und halb kondensierten Ausgangsmaterials gehen in Lösung, während schöne violett-rote Chinacridone zurückbleiben.

Eine zweite Methode, die in vorliegender Arbeit beschrieben wird, beruht auf der gleichzeitig methylierenden und kondensierenden Einwirkung des Dimethylsulfats auf einige p.Diarylaminoterephtalsäureester. Der fein gepulverte Ester wird mit Dimethylsulfat versetzt und erhitzt. Nach beendigter Reaktion wird das Produkt zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen. Dann wird das Gemisch in verdünnter alkoholischer Kalilauge gekocht, um den unkondensiert gebliebenen Ester zu verseifen, als Kaliumsalz in Lösung zu bringen und somit von dem gebildeten Chinacridon zu trennen. Auf diese Weise wurde aus dem p.Di-β-naphtylaminoterephtalsäureester das 1,2;5,6 Dibenzo-di-N-methylchinacridon hergestellt.



p.Di-β-naphtylaminoterephtalsäureester — 1,2;5,6 Dibenzo-di-N-methylchinacridon

Der p.Di-β naphtylaminoterephtalsäureester wird mit Dimethylsulfat erwärmt. Die Reaktion beginnt zwar schon bei 100°; man erhält aber bei dieser Temperatur nur eine geringe Ausbeute; es ist daher günstiger, die Reaktion bei etwa 130°-140° vorzunehmen, wobei die Ausbeute recht gut ist.

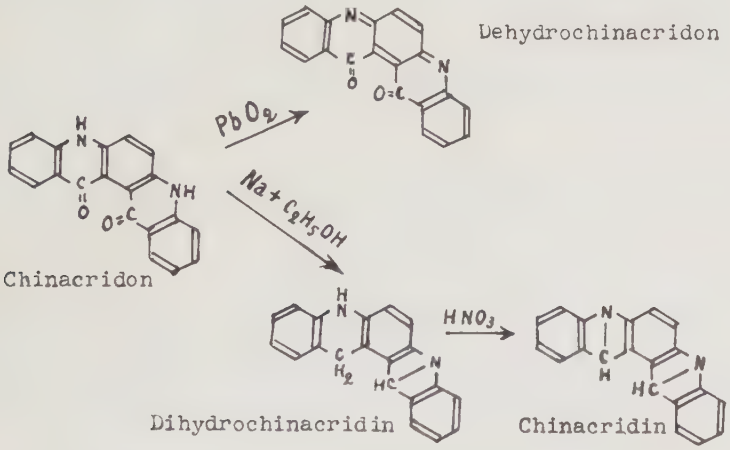
Das Dibenzo-di-N-methylchinacridon kristallisiert aus seiner Lösung im Nitrobenzol in Form feiner oranger Nadeln. Da die beiden beweglichen Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind, kann dieses Chinacridon keine Alkalisalze bilden. Deswegen ist es in alkohol. Kalilauge unlöslich.

Die Ester der p.Dianilido-, p.Ditoluido- und p.Dianisidoterephtalsäuren konnten durch Erhitzen mit Dimethylsulfat nicht kondensiert werden.

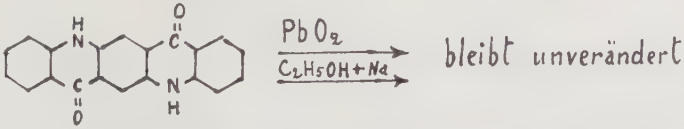
Es wurde dann das chemische Verhalten der Chinacridone untersucht, die der Isomerieform 2 angehören, und so weit es möglich war, mit dem der anderen verglichen.

Zu diesem Zwecke wurden auf die zu untersuchenden Chinacridone die gleichen Methoden angewandt, die bei einigen ihrer Isomeren zu Oxydation und Reduktionsprodukten geführt haben. Das Chinacridon von Ullmann wird durch die Einwirkung von Bleidioxyd auf seine benzolische Suspension zu Dehydrochinacridon oxydiert.28)

Durch Eintragen von Natrium in seine alkoholische Suspension wird das Chinacridon zu dem bei hoher Temperatur unbeständigen Dihydrohinacridin reduciert. Durch Salpetersäure geht das Reduktionsprodukt in Chinacridin über. 29)

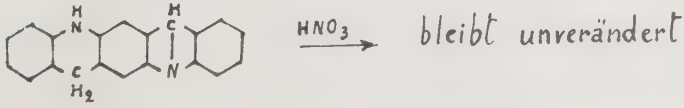


Es ist mir nicht gelungen, das Chinacridon von H. Liebermann durch Bleidioxyd zu oxydieren, weder durch Natrium oder Natriumhydrosulfit zu reducieren. Das Ausgangsmaterial blieb bei diesen Behandlungen unverändert:



Auf einem anderen Wege ist es Lesnianski gelungen, ein Oxyderivat des Liebermann'schen Chinacridons, das Chinacridonchinon, und durch dessen Zinkstaubdestillation das Dihydrochinacridin zu gewinnen. 30)

Dieses wird, zum Unterschied von dem oben erwähnten angulären Dihydrochinacridin, nicht durch Salpetersäure zum Chinacridin oxydiert.



---

28) Kalb, Ber. 43, S. 2210 (1910)
29) Ullmann u. Maag, Ber. 40, S. 2522 (1907)
30) Ber. 51, S. 701, 705, 706 (1918)

In der Absicht, zum Chinacridin der gleichen Form nach dem Vorgang von Niementowski zu gelangen, wobei also, statt einer p. Diphenylaminoterephtalsäure, der ihr entsprechende Aldehyd kondensiert wird, versuchte ich den letzteren darzustellen. 31)

Zu dem Zwecke behandelte ich die p.Dianilidoterephtalsäure nach der Vorschrift von Weil, nach der er die Salicylsäure zum Salicylaldehyd reduciert hat. 32)

Die Säure wurde in Soda gelöst, die Lösung mit Borsäure angesäuert und nach Zusatz von Toluidin Natriumamalgam eingetragen. Aber es gelang nicht, die p. Dianilidoterephtalsäure nach diesem Verfahren zu reducieren.

Aus der Lösung fällt das gelbe Toluidinsalz der Säure aus, welches schon beim Kochen mit Wasser zu der ursprünglichen rot - violetten p.Dianilidoterephtalsäure und Toluidin hydrolysiert wird.

Es wurde ferner versucht, Schwefel in die Chinacridonmolekul einzuführen.

Da durch die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf die benzolische Lösung des N-Phenylierten Acridons Schönberg eine gute Ausbeute vom Thioketon bekam, versuchte ich das gleiche Verfahren auf das Chinacridon anzuwenden. 33)

Das Chinacridon wurde mit Phosphorpentasulfid gut verrieben, im Benzol suspendiert, und 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Da hierbei die Substanz nicht in Lösung gegangen war, wurde sie vom Benzol abgetrennt und mit Eisessig versetzt. Die entstandene rot-violette Lösung wurde vom Phosphorpentasulfid abfiltriert. Aus dem eingeengten Filtrat ausgefallener rot-violetter Niederschlag enthielt keinen Schwefel. Zum Unterschied vom Ausgangsmaterial bildet die Substanz in alkoholischer Kalilauge eine grüne Lösung.

Nachdem somit ein Thiochinacridon sich nicht darstellen liess versuchte ich Nitrogruppen und Chloratome in die Chinacridone einzuführen.

II. Einführung von Nitrogruppen

Lesnianski hat durch 3 bis 4stündiges Erhitzen des in rauchender Salpetersäure gelösten linearen Chinacridonchinons (s.Seite 4 u.2, Form 2) das Dinitrochinacridonchinon hergestellt. Die saure Lösung wurde in Wasser gegossen und das Reaktionsprodukt in Form eines gelben amorphen unschmelzbaren, in organischen Solvenzien unlöslichen Pulvers erhalten. Bei der Einwirkung des Hydrosulfits auf die nitrierte Substanz entstand ein nicht näher untersuchtes Reduktionsprodukt. 34)

Der gleichen Behandlung unterwarf ich das Liebermann'sche 2,6 Dimethylchinacridon (vgl. S. 2, Form 2). Beim Zutropfen der Salpetersäure entstand unter grosser Wärmeentwicklung eine dunkelbraune Lösung. Diese wurde 1 1/2 Stunden erhitzt und nach Erkalten in Wasser gegossen. Das Reaktionsprodukt, welches sich hierbei ab-

---

31) Ber. 39, S. 385 (1906), Ber. 29, S. 76 (1896)
32) Ber. 41, S.4147 (1908), Ber. 44, S. 3058 (1911)
33) Ber. 61, S.1383 (1928)
34) Ber. 51, S. 705 (1918)

scheidet, ist dem von Lesnianski hergestellten Dinitrochinacridonchinon sehr ähnlich. Es ist ein gelb-braunes amorphes, unschmelzbares, in organischen Solvenzien unlösliches Pulver. Durch Analysen wurde der Eintritt von zwei Nitrogruppen und vier Sauerstoffatome in das ursprüngliche Molekül festgestellt. Bei der Behandlung der Substanz mit Essigsäureanhydrid, das eine Spur conz. Schwefelsäure enthält, sind zwei Acetylreste in das Molekul einführbar, was für das Vorhandensein zweier Oxygruppen spricht.

Dann wurde die Substanz einer Reduktion unterworfen. Sowohl bei der Behandlung ihrer alkoholischen Suspension mit Natriumsulfid, wie auch bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, entstand statt der erwarteten Aminoverbindung ein Reduktionsprodukt von saurem Charakter, das sich glatt in wässerigem Alkali löst. Der Stickstoffgehalt vor und nach der Reduktion bleibt annähernd unverändert. Diese Tatsachen können durch die Reduktion zweier Ketogruppen zu Oxygruppen erklärt werden.

Es entsteht also wahrscheinlich durch die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf das 2,6 Dimethylchinacridon ein Di-nitro-keto-oxymethylchinacridon, welches bei der Acetylierung in ein Di-nitro-keto-acetoxy-methylchinacridon, und bei der Reduktion in ein Dinitro-tetraoxy-dimethylchinacridon übergeht.

Der Nitrierung wurden ferner das Chinacridon selbst, das 1,2; 5,6 Dibenzochinacridon und das 1,2;5,6 Dibenzo-di-N-methylchinacridon unterworfen, indem die Bedingungen variiert wurden.

Aber es gelang nicht, einheitliche Substanzen zu isolieren.

Das Chinacridon selbst, mit rauch. Salpetersäure in der Kälte behandelt, liefert ein Gemisch von Di- und Tetranitrochinacridonen. In der Wärme wirkt die Salpetersäure auch oxydierend.

Wird die Substanz in conz. Schwefelsäure gelöst, zu der Lösung rauchende Salpetersäure unter Kühlung zugetropft und schliesslich das Reaktionsgemisch 1/2 Stunde in einem Wasserbade erwärmt, so entstehen aus dem Chinacridon Gemische von Di- und Tetranitrochinacridonen; während 1,2;5,6 Dibenzochinacridon und 1,2;5,6 Dibenzo-di-N-methylchinacridon beim gleichen Nitrierungsverfahren oxydierte Nitrochinacridone liefern.

Alle hierbei entstandenen Produkte wurden in Form gelb-brauner, amorpher, unschmelzbarer, in organischen Solvenzien unlöslicher Pulver erhalten. Sie lösen sich im heissen verdünnten Ammoniakwasser und werden durch Zusatz von Säuren oder Salzen wieder gefällt.

Da es nicht gelang, Kristallisationsmittel zu finden, mussten die Produkte in anderer Weise (umlösen) gereinigt werden.

Die Analysenwerte schwankten zwischen denen der Dinitro- Tetranitro- und Oxynitrochanicridonen.

III. Einführung von Chloratomen

Klarere Ergebnisse lieferte die Einführung von Chloratomen in die Chinacridone. Hoch chlorierte Chinacridone konnten in Form kleiner, schön ausgeprägter Kristalle gewonnen werden, deren Analysenwerte mit den theoretischen gut übereinstimmen.

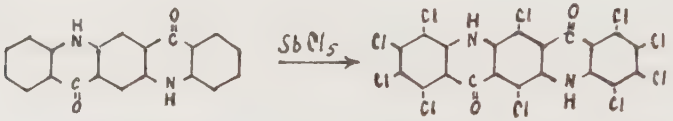
Zu deren Darstellung wurde das Verfahren von Eckert mit Antimonpentachlorid angewandt. 35)

35) Ber.47, S.2628 (1914); J.p.Ch.(2) 102, S. 361 (1921)

Die gepulverten und getrockneten Chinacridone werden mit 20 bis 25-facher Menge Antimonpentachlorid versetzt, einige Milligramme Jod zugeführt und das Gemisch zum schwachen Sieden erhitzt. Das bei der Dissoziation von Antimonpentachlorid freiwerdende Chlor greift die Chinacridonmolekeln an. Die Reaktion macht sich durch Salzsäureentwicklung bemerkbar. Die Substanz geht allmählich in Lösung, indem sich chorierte Chinacridone bilden. Die Salzsäureentwicklung hört nach ca. 1 1/2 Stunden vollständig auf; die Reaktion ist beendigt. Beim Erkalten der Lösung erstarrt das braune Reaktionsprodukt, welches aus einem Gemisch von verschieden chlorierten Chinacridonen besteht. Ein geringer Teil des Ausgangsmaterials wird durch die Antimonpentachloridwirkung zerstört und bildet chlorierte Spaltprodukte von saurem Charakter.

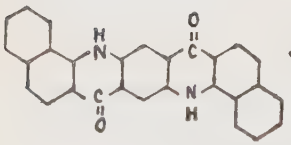
Nach der Entfernung des Antimons und der sauern Nebenprodukte wurde das Reaktionsgemisch in geeigneten Lösungsmitteln unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeiten fallen daraus kleine deutlich ausgeprägte Kristalle der höchst halogenierten Chinacridone.

Aus dem auf diese Weise behandelten Chinacridon wurde Dekachlorchinacridon und aus 3,4;7,8 Dibenzochinacridon-Dodekachlor - dioxy 3,4;7,8 Dibenzochinacridon gewonnen.



Chinacridon
rot-violettes amorphes
unschmelzbares Pulver

Dekachlorchinacridon
lange braune Spiesse
aus Nitrobenzol, gelbgrüne Nadeln aus Anisol
Schmp. 365°-367°



3,4,7,8 Dibenzochinacridon

Dodekachlordioxy-3,4; 7,8 dibenzochinacridon, braune Mikrokristalle sublimieren unter Zersetzung bei 380°-390°. Die Stellung der Hydroxylgruppen ist nicht bekannt.

Diese höchsthalogenierten Chinacridone entstehen schon bei der Anwendung 5-facher Menge Antimonpentachlorids; bei Anwendung einer grösseren Menge Antimonpentachlorid steigen die Ausbeuten.

In den Mutterlaugen bleiben die niedriger chlorierten Chinacridone, die nicht isoliert wurden.

Bei der gleichen Behandlung des 4,8 Dimethylchinacridons entstand gleichfalls ein Gemisch verschieden chlorierter Substanzen. Ihre Reindarstellung ist mir nicht gelungen. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes blieb bei der Anwendung sämtlicher gebräuchlichen Lösungsmittel ungelöst; aus Nitrobenzollösung fielen keine Kristalle. Ein geringer Anteil, der aus Chlorbenzol umkristallisiert wurde, ist den Analysenergebnissen nach ein Gemisch von Dimethyldodeka- und Dimethyldekachlorchinacridonen.

IV. Einige neue Derivate von p.Diarylamino-terephtalsäuren

Um zu den in vorliegender Arbeit besprochenen Chinacridonen auf dem von H. Liebermann angegebenen Wege zu gelangen, wurden erst die entsprechenden Ester und dann die Säuren hergestellt.

Nach der Darstellung wurden auch einige ihrer schon bekannten Eigenschaften nachgeprüft. Bei diesen Versuchen wurde ein weiteres Säurederivat, das p.Di-p.toluidoterephtalsäurediamid in Form kleiner, breiter, brauner Stäbchen vom Schmp. 310° hergestellt.

In Farbe,Kristallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit ähnelt es dem von Zinneke zuerst erhaltenen Diamid der p. Dianilidoterephtalsäure. 36)

Diese Amide wurden aus den Säuren über ihre Chloride hergestellt.

Die Säure wurde in Chloroform suspendiert, mit Phosphorpentachlorid versetzt und ca. 1/2 Stunde unter Rückfluss auf einem Wasserbade erhitzt. Das unter Salzsäureentwicklung entstehende Chlorid geht zum Teil in Lösung und bildet eine blau gefärbte Flüssigkeit. Nach beendigter Reaktion wird das Gemisch unter Kühlung mit Ammoniakwasser versetzt. Das momentan entstandene braune Diamid, welches gleichfalls teilweise in Chloroform gelöst ist, wird mehrfach mit Ammoniakwasser ausgewaschen, um von den Ammoniumsalzen des Ausgangsmaterials und der Phosphorsäure zu trennen. Darauf wird das Chloroform abgedämpft und das Reaktionsprodukt umkristallisiert.

Gliksmann erhielt das Diamid der p.Di-α naphtylterephtalsäure auf die gleiche Weise, nur mit dem Unterschied, dass er statt zu der das Chlorid enthaltenden Suspension Ammoniaklösung zuzusetzen, gasförmiges Ammoniak in sie einleitete.

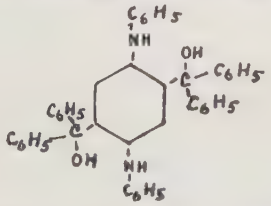
Es ist mir nicht gelungen, das Chlorid der p.Dianilidoterephtalsäure zu isolieren und rein darzustellen, da ich kein geeignetes Kristallisations- oder Lösungsmittel finden konnte.

Beim Erhitzen des Produktes mit Phenol entsteht eine Schmelze, die erst grün ist, und darauf eine schöne kirsch-rote Färbung annimmt. Beim Giessen dieser Lösung ins Wasser scheidet sich ein braunes Oel ab, in dem vermutlich der Phenylester der p.Dianilidoterephtalsäure enthalten ist. Dieses Reaktionsprodukt wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Dianilidoterephtalsäurediaethylester wurde zur Herstellung des Dianilidotetraphenylxylylenglykols benutzt, um mit diesem einige Versuche auszuführen.

V. Anhang

Versuche mit Dianilidotetraphenylxylylenglykol



2,5 Dianilidotetraphenylxylylenglykol wurde von H. Liebermann durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p.Dianilidoterephtalsäure-

36) Dissertation T.H.Bln (1922)

diaethylester hergestellt. Es liess sich aus Xylol in Form schneeweisser Nädelchen erhalten, die von 265° an dunkel werden und bei 280° unter Zersetzung schmelzen. 37)

Um festzustellen, welcher Vorgang beim Schmelzen des Glykols vor sich geht, habe ich das geschmolzene und wieder erstarrte violette Produkt im Pyridin gelöst und von dem in Form weissen Pulvers ungelöst gebliebenen geringeren Anteil, der Tetraphenyltetrahydrochinacridin ist, abfiltriert.

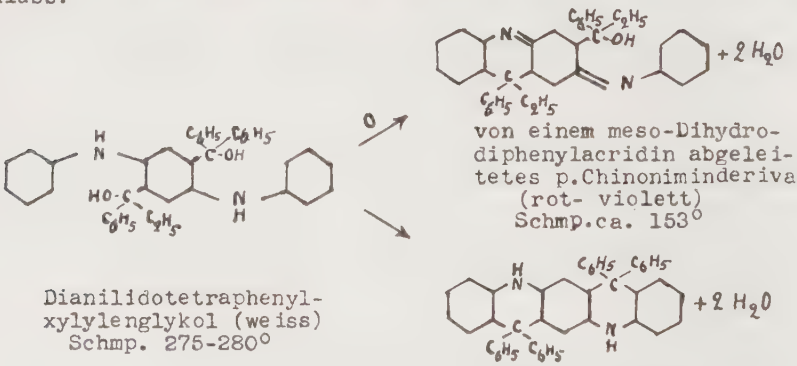
Dieses Chinacridin hat schon vor mir Wang aus dem Dianilidotetraphenylxylylenglykol durch Wasserentzug und damit verbundenen Ringschuss im Molekül erhalten. 38) Es unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial durch höheren Schmelzpunkt (395°) und geringere Löslichkeit in organischen Solvenzien.

Das Filtrat wurde in Wasser gegossen, wobei das Reaktionsprodukt in Form rot-violetter Flocken ausfiel. Steht die heiss gesättigte Pyridinlösung längere Zeit, so scheidet sich ein kleiner Teil der Substanz in Form roter Stäbchen ab.

Analysenergebnisse bestätigen die Vermutung, dass die erhaltene Substanz ein p.Chinon–iminderivat ist, welches von einem meso-Dihydro-diphenylacridin abgeleitet wird.

Beim Schmelzen des Glykols wird also die Hauptmenge in dem Sinne verändert, dass unter Austritt eines Moleküls Wasser ein Ringschluss im Molekül entsteht, und unter Entzug zweier Wasserstoffatome eine chinoide Bindung sich bildet.

Ein anderer Teil des Glykols erleidet beim Schmelzen den Entzug zweier Mol. Wasser und den damit verbundenen zweifachen Ringschluss:



Dianilidotetraphenyl-xylylenglykol (weiss) Schmp. 275-280°

von einem meso-Dihydro-diphenylacridin abgeleitetes p.Chinoniminderivat (rot- violett) Schmp.ca. 153°

Tetraphenyltetrahydrochinacridin (weiss) Schmp. 395°

Der unsymmetrische Bau des erhaltenen Acridins und die chinoide Bindung müssen die Ursache des verhältnismässig niedrigen Schmelzpunktes und der Farbigkeit der Substanz sein.

Auch die in Eisessig und in Benzol ausgeführten kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen geben annähernd übereinstimmende Werte mit dem der aufgestellten Formel.

---

37) Ann. 404, S. 302 (1914)
38) Wang, Dissertation T.H. Bln (1930)

Die Substanz unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial noch durch grössere Löslichkeit in organischen Mitteln. Jedoch wurde für ihre Reinigung Pyridin genommen, weil die meisten anderen Lösungsmittel schon in der Kälte die Substanz scheinbar verändern. Löst man dieses Reaktionsprodukt in Eisessig und verdünnt mit Wasser, so fällt ein grün gefärbter Körper aus, der aber nicht näher untersucht wurde. Auch Aceton und Chloroform lösen die Substanz schon in der Kälte unter gleichzeitiger Einwirkung auf dieselbe. Durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von ein Paar Tropfen conz. Schwefelsäure wird die Substanz in wenigen Minuten verändert. Das Produkt ist durch seine leichte Löslichkeit in organischen Mitteln gekennzeichnet. Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Pyridin lösen es in der Kälte. Aus seiner braunen Pyridinlösung wurden nach Zusatz von Wasser und Salzsäure braune Flocken gefällt, allerdings in so geringer Menge, dass sie zur Analyse nicht reichten.Eine mit dem grün-schwarzen Rohprodukt ausgeführte Analyse gab keine befriedigenden Werte.

Andere Versuche, die in vorliegender Arbeit ausgeführt wurden, sind in der Absicht unternommen worden, Halogenderivate des Glykols herzustellen.

Ullmann ist es gelungen, bei dem Einleiten der trockenen, gasförmigen Salzsäure in die heisse benzolische Lösung des Tetraphenylxylylenglykols das Tetraphenylxylylenchlorid zu bekommen.39)

Ich versuchte nun auf die entsprechende Weise das Dianilidotetraphenylxylylenglykol zu behandeln. Doch trat hierbei, wie auch bei den nächstfolgenden veränderten Bedingungen statt der Halogenierung eine Wasserabspaltung ein.

Als zu dem in Methylaetylketon gelöstem Glykol gasförmige Salzsäure in der Siedehitze eingeleitet wurden, färbte sich erst die gelbe Flüssigkeit violett und bald darauf begann ein feinkörniger weisser Nied sich abzuscheiden. Dieses Reaktionsprodukt enthält kein Chlor. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln, ausser im Nitrobenzol, unlöslich und schmilzt bei 395° zu einer dunkel braunen Masse.

Bei einem anderen Versuch wurde zu der heissen Methylaetylketonlösung des Glykols etwas Bromwasserstoff in Eisessig zugesetzt und eine kurze Zeit erhitzt. Der Reaktionsverlauf ist hierbei derselbe gewesen. Die anfangs gelbe Lösung wurde rot und bald darauf fiel der halogenfreie weisse Niederschlag aus, der nach seinem Verhalten beim Schmelzen und seiner Löslichkeit mit dem vorher gewonnenen Produkt identisch ist.

In beiden Fällen bildet sich unter Entzug zweier Wassermolekel das Tetraphenyltetrahydrochinacridin.

Die vorübergehende Rotviolettfärbung der Flüssigkeiten ist wohl eine Halochromieerscheinung; es muss vor der Abspaltung des Wassers und dem damit verbundenen Ringschlusse intermediär eine Molekülanlagerung an das Glykol stattfinden.

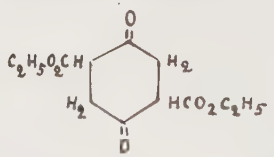
39) Ber. 37, S. 2000 (1904)

Experimenteller Teil

Um die in dieser Arbeit gestellte Aufgabe - die nähere Untersuchung der von H. Liebermann gefundenen linearen Chinacridone - zu lösen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

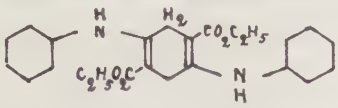
1. Bernsteinsäureester wurde mittels Natrium in Gegenwart von Alkohol zum Succinylobernsteinsäureester kondensiert;
2. aus dem erhaltenen Ester wurden durch Kondensation mit primären Aminen die Diaryliminosuccinylobernsteinsäureester bezw. ihre tautomeren p.Diarylaminodihydroterephtalsäureester hergestellt.
3. Die hydrierten Ester wurden zu den p.Diarylaminoterephtalsäureestern oxydiert
4. und letztere zu den entsprechenden Säuren verseift.
5. Die so erhaltenen p.Diarylaminoterephtalsäuren wurden durch verschiedene wasserabspaltende Mittel zu den Chinacridonen kondensiert.
6. Darauf wurden mehrere Versuche mit den Chinacridonen unternommen, um sie zu oxydieren, reducieren, Schwefel, Chloratome und Nitro-Gruppen einzuführen.
7. Im Anhang an die Arbeit wurde der p.Dianilidoterephtalsäurediaethylester mit Phenylmagnesiumbromid zur Darstellung des Dianilidotetraphenylxylylenglykols behandelt; mit dem entstandenen Glykol wurden einige Versuche ausgeführt.

Succinylobernsteinsäureester



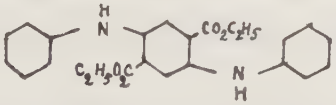
Auf 27 g.Natriumpulver wird ein Gemisch von 100 g. Bernsteinsäureester und 3 ccm Alkohol gegossen. Im Laufe einer halben Stunde tritt die Reaktion unter Wärmeentwicklung ein. Der Kolbeninhalt wird allmählich fest. Es ist notwendig, kräftig umzuschütteln, damit das Natrium sich vor dem Erstarren möglichst weitgehend umsetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn der Inhalt des Kolbens zu einem festen gelbroten Pulver erstarrt ist. Dieses wird am nächsten Tage unter Umrühren mit 40 ccm Essigester versetzt und 3 Stunden in einem 110° heissen Glycerinbade erhitzt. Nach dem Abkühlen löst man den Kolbeninhalt unter Verreiben in ca. 4 Liter Wasser und säuert die erhaltene Lösung mit Salzsäure an. Dabei fällt der Succinylobernsteinsäureester aus. Man nutscht nach eintägigem Stehen ab, wäscht mit Wasser und Alkohol aus und kristallisiert aus Alkohol um. Der Schmelzpunkt des Esters ist 127°. Die Ausbeute beträgt 46 g. = 62% der Theorie. Die Kristalle sind hell gelblich gefärbt und besitzen eine blaue Fluorescenz.

p. Dianilido$\Delta^{1,4}$dihydroterephtalsäurediaethylester



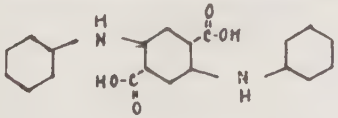
Eine Lösung von 10 g. Succinylobernsteinsäurediaethylester in 16 ccm Eisessig und 80 ccm Alkohol wird mit einer solchen von 16 ccm Anilin in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Alkohol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Kondensationsprodukt als orangefarbener Kristallbrei aus. Er wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus 300 ccm Sprit umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 10,7 g. = 67% der Theorie. Die Kristalle sind schwach orange gefärbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°.

p. Dianilidoterephtalsäurediaethylester



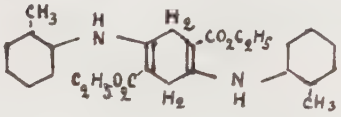
10,7 g. des Dihydroesterswird auf einem grösseren Uhrglase im Trockenschrank auf 150° erhitzt. Wenn er völlig geschmolzen ist,erniedrigt man die Temperatur des Trockenschrankes auf 140°. Der Ester verbleibt noch ca. 1 Stunde bei dieser Temperatur. Das Uhrglas muss oft etwas geschüttelt werden. Nach raschem Abkühlen wird der zum Teil oxydierte erstarrte Ester fein gepulvert und das Schmelzen auf dem Uhrglase zweimal wiederholt. Zur Prüfung, ob der Dihydroester vollständig zu Dianilidoterephtalsäureester oxydiert ist, wird eine Probe mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und mit Wasser versetzt. Entsteht hierbei eine klare Lösung, so ist das Ziel erreicht.Dianilidoterephtalsäurediaethylester wird verseift und bildet das im Wasser lösliche Kaliumsalz der Säure. Der Dihydroester wird von der alkoholischen Kalilauge nicht angegriffen und bleibt, mit Wasser verdünnt, ungelöst zurück. Dianilidoterephtalsäureester ist leuchtend rot, hat den Schmelzpunkt 143°. Die Ausbeute beträgt 10 g. = 94% der Theorie.

p.Dianilidoterephtalsäure



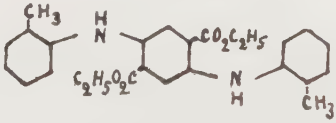
10 g. p.Dianilidoterephtalsäurediaethylester werden gepulvert und in einem Kolben mit ca. 60 ccm Alkohol versetzt. Zur entstandenen Suspension fügt man 8 ccm 50%iger Kalilauge zu und erhitzt bis zum Sieden. Im Laufe einer halben Stunde entsteht eine grünlichgelb fluorescierende Lösung des Kaliumsalzes der p.Dianilidoterephtalsäure. Ist die mit viel Wasser versetzte Lösung nicht klar, so wird sie filtriert. Aus dieser Lösung wird die Dianilidoterephtalsäure in der Hitze durch überschüssige Salzsäure in der Form rotvioletter Flocken gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, salzsäurefrei ausgewaschen und zum Schluss auf der Nutsche abgesaugt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt über 300°. Die Ausbeute beträgt 8,25g. = 95% der Theorie.

p.Di-o-toluido-dihydroterephtalsäureester



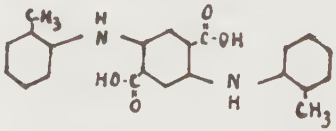
Eine vorerwärmte Lösung von 10,5 g. Succinylobernsteinsäureester in 21 ccm Eisessig und 96 ccm Alkohol wird mit der Lösung von 12 g. o.Toluidin in 16,5 ccm Eisessig und 12 ccm Alkohol versetzt und 1 Stunde unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Der rosa gefärbte Kristallbrei, der sich schon nach 1/4stündigem Erhitzen abscheidet, wird nach Erkalten abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 180°. Die Ausbeute beträgt 16 g. = 90% der Theorie.

p.Di-o.toluidoterephtalsäureester



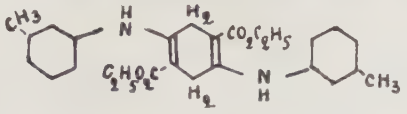
Eine Suspension von 16 g. p.Di-o.toluidodihydroterephtalsäureester in 235 ccm Sprit wird mit 25 g. Ferrichlorid versetzt und unter Rückflusskühlung 2 Stunden lang erhitzt. Bei dieser Oxydation schlägt die Farbe des Esters in rot um. Nach dem Absaugen des Suspensionsmittels wird der Ester mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus ca. 60 ccm Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 11,4 g. = 71% der Theorie, der Schmelzpunkt 182°C. Die Kristalle des Esters sind leuchtend rot.

p.Di-o.toluidoterephtalsäure



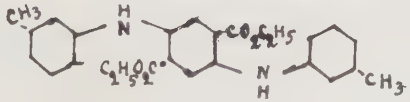
Eine Suspension von 11,4 g. p.Di-o.toluidoterephtalsäure - diaethylester in 270 ccm Sprit wird mit 10 ccm 50%iger Kalilauge versetzt und so lange erhitzt, bis eine klare, grün-braun fluorescierende Lösung des Kaliumsalzes der p.Di-o.toluidoterephtalsäure entsteht. Die Lösung wird in 1 Liter Wasser gegossen, aus der verdünnten Lösung der Alkohol abgedampft und in der Hitze durch Ansäuern mit Salzsäure die p.Di-o.toluidoterephtalsäure in Form von violetten Flocken gefällt. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt bei ca. 265°. Die Ausbeute beträgt 9,5 g. = 96% der Theorie.

p.Di-m.toluidodihydroterephtalsäureester



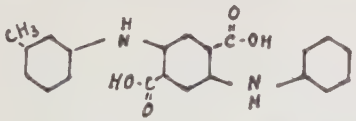
Eine vorerwärmte Lösung von 10 g. Succinylobernsteinsäureester in 20 ccm Eisessig und 80 ccm Alkohol wird mit einer solchen von 12 g. m.Toluidin in 10 ccm Eisessig und 30 ccm Alkohol 1 1/2 Std. unter Rückflusskühlung erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich orange Nadeln ab, die abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 168°.

p.Di-m.toluidoterephtalsäureester



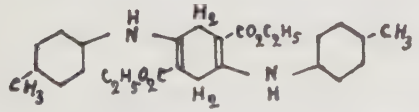
Die Gesamtmenge des erhaltenen Esters wird in 240 ccm Alkohol suspendiert und mit 25 g. Ferrichlorid 3 Std. unter Rückflusskühlung erhitzt. Die Oxydation verläuft hierbei schwieriger als bei den entsprechenden p.Di-o- und p.Di-p.toluidoterephtalsäureestern. Der Ester wird abgesaugt, ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°. Die Ausbeute beträgt 10,7 g., fast 70% der Theorie. Die Kristalle sind schön rot gefärbt.

p.Di-m.toluidoterephtalsäure



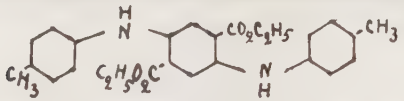
Eine Suspension von 10,7 g. p.Di-m.toluidoterephtalsäureester in 210 ccm Alkohol wird mit 8,5 ccm 45%iger Kalilauge versetzt und zur Verseifung 4 Std. erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ab - dampfen des Alkohols wird aus der klaren, grün fluorescierenden Kaliumsalzlösung die p.Di-m.toluidoterephtalsäure in Form von dunkel violetten Flocken gefällt. Die Ausbeute beträgt 4,7 g. = 50,48% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

p. Di-p.toluido-dihydroterephtalsäurediaethylester



Eine Lösung von 10 g. Succinylobernsteinsäurediaethylester in 16 ccm Eisessig und 80 ccm Alkohol wird mit einer solchen von 10 g. p.Toluidin in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Alkohol unter Rückflusskühlung 2 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen wird der orangegelbe Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Schmelzpunkt - 215°.

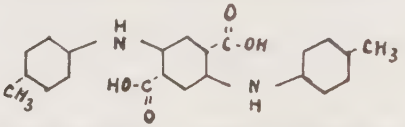
p.Di-p.toluidoterephtalsäurediaethylester



Der erhaltene Dihydroester wird in 275 ccm Sprit suspendiert und mit 22,5 g. Ferrichlorid 1 Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der rote oxydierte Ester wird abgesaugt und ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 12,35 g. = 80% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°.

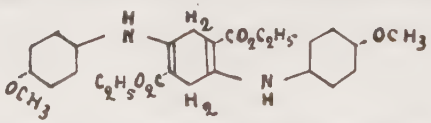
Nach der Umkristallisation des Esters aus Benzol werden schöne rote Kristalle mit einer Ausbeute von 11,03 g. = 71,5% der Theorie erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°.

p.Di-p.toluidoterephtalsäure



Eine Suspension von 11 g. Ester in 220 ccm Sprit wird mit 9 ccm 50%iger Kalilauge versetzt und unter Rückflusskühlung ca. 2 Std. erhitzt. Dabei bildet sich eine klare, braun-grün fluorescierende Lösung. Diese wird in ca. 1 Liter Wasser gegossen und nach dem Abdampfen des Alkohols aus der heissen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure die p.Di-p.toluidoterephtalsäure in Form violetter Flocken gefällt. Die Ausbeute beträgt 9,3 g. = 97% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

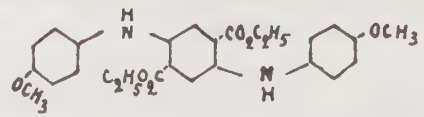
p.Di-p.anisidodihydroterephtalsäureester



Eine Lösung von 8,5 g. Succinylobernsteinsäurediaethylester in 12 ccm Eisessig und 55 ccm Alkohol wird mit einer solchen von 10 g. p.Anisidin in 10 ccm Eisessig und 15 ccm Alkohol unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene p.Di-p.anisidodihydroterephtalsäureester abgesaugt. Die Ausbeute an Rohsubstanz beträgt 13 g. = 92% der Theorie.

Durch Umkristallisation aus 40 ccm Benzol erhält man den reinen Ester von Schmelzpunkt 191° in einer Ausbeute von 10,95 g. = 77,5% der Theorie.

p.Di-p.anisidoterephtalsäurediaethylester

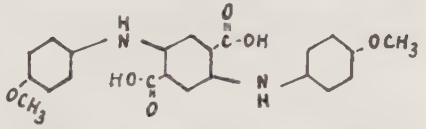


10,95 g. umkristallisierter p.Di-p.anisidodihydroterephtalsäurediaethylester werden durch Schmelzen auf einem Uhrglase unter Luftzutritt im Trockenschranke bei 170-160° zum p.Di-p.anisidotere-

phtalsäurediaethylester oxydiert. Die Operation wird in der gleichen Weise wie bei der Darstellung des p.Di-p.anilidoterephtalsäureesters ausgeführt. Die Ausbeute des oxydierten Esters beträgt 10,5 g. = 96% der Theorie.

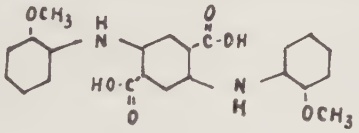
Zur Reinigung kristallisiert man den Ester aus 40 ccm Benzol um, und gewinnt 9 g. Reinsubstanz vom Schmelzpunkt 168° entsprechend 69% der Theorie.

p.Di-p.anisidoterephtalsäure



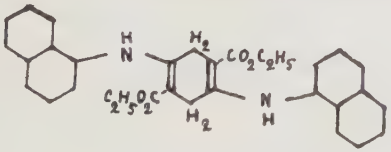
Die alkoholische Suspension von 8,8 g. p.Di-p.anisidoterephtalsäurediaethylester wird mit Kalilauge versetzt und bis zur Bildung der Kaliumsalzlösung der Säure unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird der Alkohol abgedampft und die p.Di-p.anisidoterephtalsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt 7,4 g. = 93% der Theorie. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei ca. 314°.

p.Di-o.anisidoterephtalsäure



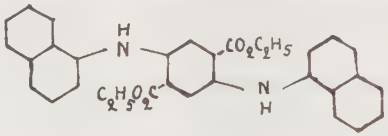
ist in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften der p.Di-p.anisidoterephtalsäure sehr ähnlich und wird aus Succinylobernsteinsäure und o.Anisidin über den p.Di-o.anisidodihydroterephtalsäureester und seinem Oxydationsprodukt, dem p.Di-o.anisidoterephtalsäureester, durch Verseifen des letzteren hergestellt.

p.Di-α naphtylaminodihydroterephtalsäurediaethylester



Eine Lösung von 11 g. α Naphtylamin in 32 ccm Eisessig wird mit einer solchen von 8 g. Succinylobernsteinsäurediaethylester in 40 ccm Eisessig 45 Min. unter Rückflusskühlung erhitzt. Schon in der Wärme beginnt die Abscheidung oranger Kristalle. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Sprit nachgewaschen, im Methylalkohol ausgekocht. Die Ausbeute beträgt 12,89 g. = 89% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 229°.

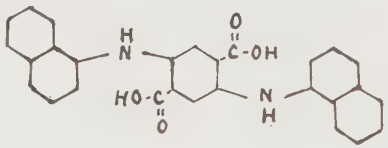
p.Di-α-.naphtylaminoterephtalsäurediaethylester



Eine Suspension von 12,89 g. Dihydroester in 350 ccm Alkohol wird mit 25 g. Ferrichlorid versetzt und unter Rückflusskühlung 5 1/2 Stunden erhitzt. Die roten Kristalle werden abgesaugt, mit Alkohol, Wasser, Alkohol gewaschen, bei 115° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12,1 g. = 98,5% der Theorie.

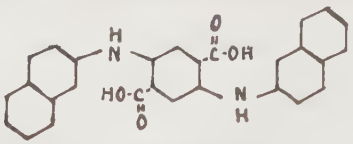
12,1 g. p.Di- α .naphtylaminoterephtalsäurediaethylester werden aus 90 ccm Xylol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 9,2 g. = 74,9% der Theorie. Der Schmelzpunkt ist 230°.

p.Di-α.naphtylaminoterephtalsäure



Eine Suspension von 9,2 g. p.Di-α.naphtylaminoterephtalsäureester in 135 ccm Alkohol wird mit einer Lösung von 3,3 g. Aetzkali in 6 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung 5 1/2 Stunden gekocht. Die dunkel braun fluorescierende Lösung des Kaliumsalzes wird mit Wasser verdünnt und nach Abdampfen des Alkohols die p.Di-α.naphtylaminoterephtalsäure durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt 7,14 g. = 87% der Theorie.

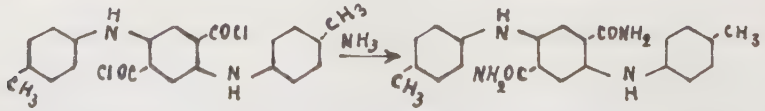
p.Di-β.naphtylaminoterephtalsäure



die der p.Di-α.naphtylaminoterephtalsäure in physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnelt, entsteht auf die entsprechende Weise über ihren Dihydroester und Ester, wenn man vom Succinylobernsteinsäureester und β-Naphtylamin ausgeht.

p.Di-p.toluidoterephtalsäure-dichlorid

p.Di-p.toluidoterephtalsäure-diamid



1 g. getrockneter und gepulverter p.Di-p.toluidoterephtalsäure wird in einem Kolben mit 22 ccm Chloroform versetzt und zu der entstandenen Suspension 1,7 g. Phosphorpentachlorid zugefügt. Beim Zusatz des

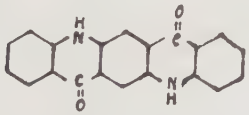
Phosphorpentachlorids geht ein Teil der p.Di-p.toluidoterephtalsäure mit blau-grüner Farbe in Lösung. Dann wird der Kolben, der mit einem durch Chlorcalziumrohr abgeschlossenen Rückflusskühler versehen ist, in einem Wasserbade 20 Minuten zum Sieden der Chloroformsuspension erhitzt. Unter Salzsäureentwicklung bildet sich das Säurechlorid.Die Suspension wird violett. Danach wird das Reaktionsprodukt abgekühlt und unter Eiskühlung mit 15 ccm conz. Ammoniaklösung versetzt. Die Bildung des p.Di-p.toluidoterephtalsäureamids ist an der momentanen Braunfärbung sowohl der Lösung,wie auch des ungelösten Teiles zu sehen. Zur Entfernung der Ammoniumsalze der p.Di-p.toluidoterephtalsäure, Phosphor- und Salzsäuren, wurde das Reaktionsprodukt mehrfach mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Das Chloroform wird abgedampft und das zurückgebliebene p.Di-p.toluidoterephtalsäureamid aus Nitrobenzol in Form kleiner, breiter, brauner Stäbchen gewonnen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1 g., die an umkristallisierter Substanz - 0,6 g. = 60% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 310°. Das Diamid löst sich im Pyridin leicht und in der Kälte, - im Alkohol -ist es auch etwas löslich. Die Lösungen sind rotbraun. Zur Analyse wurde das aus Nitrobenzol umkristallisierte p.Di-p.toluidoterephtalsäurediamid zum zweiten Mal aus Pyridin-Alkohollösung umkristallisiert.

Analyse:

0,1477 g. Sbst: 0,3810 g. CO_2 0,0799 g. H_2O
0,1058 g. Sbst: 12,7 ccm N (17,5° 780^{mm})

$C_{22}H_{22}N_4O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 N 14,97
Gef. " 70,35 " 6,05 " 14,5

C h i n a c r i d o n



1. Methode:

1,5 g. getrockneter und gepulverter Dianilidoterephtalsäure werden in einem Mörser mit ca. 7 g. Phosphorpentoxyd gut verrieben. Das Gemisch versetzt man in einem Kolben mit 15 ccm Xymol und erhitzt die Suspension unter Rückfluss 4 Stunden in einem Oelbade bis zum Sieden. Die Substanz ballt sich auf dem Boden des Kolbens zu einem dunklen Brei zusammen. Dieser wird auf einer Nutsche abgesaugt und mit Benzol und Ligroin ausgewaschen. Hiernach wird das Reaktionsgemisch, welches ein dunkles Pulver bildet, allmählich in viel Wasser geschüttet. Während die Phosphorsäure in Lösung geht, nimmt die Substanz eine schöne kirschrote Färbung an. Nach Abfiltrieren, Auskochen und Auswaschen mit Wasser wird sie zur Trennung von dem unveränderten und halbkondensierten Ausgangsmaterial mit verdünnter Kalilauge (1 ccm 50%iger Kalilauge auf 50 ccm Wasser) gekocht,dann abfiltriert und mit heissem Wasser, Alkohol ausgewaschen. Das so gewonnene Chinacridon wird mit 5%iger alkoholischer Kalilauge von dem Trichter in einen Kolben abgespritzt und unter Rückfluss 1/4 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Chinacridon geht teilweise in Lösung. Die Flüssigkeit nimmt hierbei eine schöne dunkelblaue Färbung an und fluoresciert rot. Sie wird filtriert und der Rückstand der gleichen Behandlung mehrfach unterworfen. Die vereinigten Filtrate werden in viel Wasser gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Das Chinacridon

fällt hierbei in Form kirschroter Flocken aus. Die Ausbeute beträgt 0,6 g. = 41% der Theorie. Für die Darstellung der im folgenden beschriebenen Chinacridonderivate ist die letztere Reinigung nicht notwendig.

Bei längerem Stehen geht die Farbe der anfangs dunkelblauen, rot fluorescierenden alkoholisch-alkalischen Lösung des Chinacridons in gelb-grün über. Seine Lösung in conzentrierter Schwefelsäure ist tief rot und fluoresciert violett. Beim Giessen dieser Lösung ins Wasser fällt das Chinacridon unverändert wieder aus. Stellt man die schwefelsaure Lösung in ein Gefäss, in dem sich etwas Wasser befindet, so fallen nach 10-14 Tagen kleine, wenig ausgeprägte violette Kristalle.

Es ist anzunehmen, dass sich das Chinacridon tautomer verhält,

und dass es mit starken Säuren und Basen Salze bildet, die durch Wasser hydrolysiert werden. In heissem Nitrobenzol, Pyridin und conz. Ammoniak ist es spurenweise löslich. Nach Erkalten dieser rotvioletten Lösungen fällt das Chinacridon in Form gleichfarbiger Flocken wieder aus.

2. Methode:

1,5 g. getrockneter und gepulverter Dinanilidoterephtalsäure werden mit 7,5 g. Borsäure in einem Mörser gut verrieben. Das Gemisch wird in einem Trockenschranke ca. 1/4 Stunde auf 130° erwärmt, dann in ein breites Reaganzglas geschüttet und dieses in einem Metallbade unter ständigem Umrühren mit einem Glasstabe erhitzt. Das Bad wird im Laufe von ca. 20 Minuten auf 260° gebracht. Bei dieser Temperatur schmilzt das Gemisch und bald darauf tritt unter heftigem Aufblähen die Reaktion ein, welche an der Farbenveränderung der Schmelze aus violett ins braunrot zu sehen ist. Das Metallbad wird noch 1/2 Stunde auf 335° - 345° gehalten. In der Zeit erstarrt das Reaktionsprodukt allmählich. Nach Abkühlen wird der Reagenzglasinhalt mit verd. Kalilauge versetzt und in einem Wasserbade erwärmt. Während die Borsäure in Lösung geht, erweicht die anfangs harte Masse. Dann wird diese in einen grösseren Kolben abgespült und zur Trennung von der Borsäure und unkondensiertem Teil des Ausgangsmaterials erst mit Kalilauge, dann mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen. Das so gewonnene Chinacridon ist ein violettrotes, amorphes Pulver. Die Ausbeute beträgt 1,19 g. = 88,5% der Theorie, ist also mehr als doppelt so hoch, wie nach der 1. Methode. Das nach den beiden Verfahren gewonnene Chinacridon ist identisch, weist die gleiche Löslichkeit und dasselbe Verhalten beim Erhitzen auf.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 140° getrocknet.

Analyse:

0,1223 g. Subst: 0,3460 g. CO_2 0,0422 g. H_2O
0,1651 g. " 12,5 ccm N ($^{19°}$, 780^{mm})

$C_{20}H_{12}N_2O_2$ Ber. C 76,90 H 3,88 N 8,97
Gef. " 77,16 " 3,84 " 9,09

Wird das Gemisch der p.Dianilidoterephtalsäure mit der Borsäure im Metallbade l a n g s a m auf die Schmelztemperatur gebracht, so

bildet sich ausser Chinacridon noch ein Anlagerungsprodukt der beiden Säuren, ein gelblich-grünes Pulver, welches durch Wasser leicht hydrolysiert wird: erwärmt man das gelb-grüne Pulver im Wasser, so entsteht die ursprüngliche violette Säure. Die gebundene Dianilidoterephtalsäure wird nicht zum Chinacridon kondensiert, was die Ausbeute des letzteren bedeutend zurückdrängt. Am besten gelingt die Reaktion bei der Anwendung der gewöhnlichen Borsäure.

Nach den beiden oben beschriebenen Methoden lassen sich ausser dem Chinacridon selbst, das 1,5, das 3,7, das 4,8 und das 2,6 Dimethylchinacridone darstellen. Die beiden letzten sind bisher noch nicht gewonnen worden (vgl. Seite 8).

Zum Vergleich der erhaltenen Ausbeuten ist folgende Tabelle der hergestellten Chinacridone beigefügt:

Kondensation

der p.Di-arylaminoterephtalsäuren zu den Chinacridonen:

1. Durch Einwirkung der 5-fachen Menge von Phosphorpentoxyd auf die im Cymol suspendierten Säuren

Ausgangsmaterial	P_2O_5	Kondensationsprodukt
1,5 g. Dianilidoterephtalsäure		0,6 g. Chinacridon = 41% der Theorie
1,5 g. p.Di-o.toluidoterephtalsäure		0,55g. Dimethylchinacridon = 37% der Theorie
5,5 g. p.Di-o.toluidoterephtalsäure		0,75g. Dimethylchinacridon = 16% der Theorie
1 g. p.Di-m.toluidoterephtalsäure		0,21g. Dimethylchinacridon = 21% der Theorie
2 g. p.Di-m.toluidoterephtalsäure		0,38g. Dimethylchinacridon = 19% der Theorie
1 g. p.Di-p.toluidoterephtalsäure		0,2 g. Dimethylchinacridon = 22% der Theorie
6 g. p.Di-p.toluidoterephtalsäure		2,4 g. Dimethylchinacridon = 40% der Theorie

2. Durch Schmelzen mit Borsäure:

Ausgangsmaterial	Borsäure	Dauer und Grad der Erhitzung	Kondensationsprodukt		
0,5 g. Dianilidoterephtalsäure	2,5 g.	320°-340° 1/2 Std.	0,4 g.	Chinacridon	= 89% der Theorie
1,5 g. "	7 g.g.	335°-340° " "	1,19 g.	"	= 88,5% " "
4 g. "	19 g.	330°-335° 35 Min.	2,78 g.	"	= 77,5% " "
2,7 g. "	13 g.	330°-335° " "	0,69 g.	"	= 28,5% " " +)
1,5 g. p.Di-p.toluidoterephtalsäure	7,5 g.	340° 1 Std.	0,51 g.	Dimethyl-chinacridon	= 37,7% " "
1 g. p.Di-o.toluidoterephtalsäure	2 g.	290°-300° 1 "	0,4 g.	"	= 44,4% " "
5,5 g. "	30 g.	300°-310° 1 "	3,26 g.	"	= 65,8% " "
5,5 g. "	25 g.	290°-300° 1¼ "	3,57 g.	"	= 72 % " "

+) gelbgrünes Nebenprodukt

Die Färbung dieser Chinacridone und ihrer Lösungen unterscheidet sich nicht voneinander. Das 2,6 Dimethylchinacridon, in dem die Methylgruppen in para Stellung zu den Iminogruppen stehen, hat eine kaum merkbare Farbenverschiebung nach violett.

Bei den Darstellungen des 4,8 Dimethylchinacridons nach der 2. Methode, schmolz das Gemisch von p.Di-o.toluidoterephtalsäure mit der 5-fachen Menge der Borsäure bei 250°. Die Chinacridonbildung, die durch Braunrotfärbung der anfangs rotvioletten Schmelze bemerkbar wird, tritt erst bei 280° ein.

Zur CH-Bestimmung wurde das nach der 1. Methode gewonnene 4,8 Dimethylchinacridon, zur N-Bestimmung das nach der 2. Methode hergestellte - verwandt.

Analyse der bei 135° getr. Substanz:

0,1596 g. Sbst: 0,4555 g. CO_2 0,0860 g. H_2O
0,1361 g. Sbst: 9,7 ccm N (19°, 756 mm)
0,1525 g. Sbst: 0,4286 g. CO_2 0,0733 g. H_2O

$C_{22}H_{16}N_2O_2$ Ber. C 77,64 H 4,75 N 8,2
Gef. " 78,00 " 6,00 " 8.28
Gef. " 76,60 " 5,37

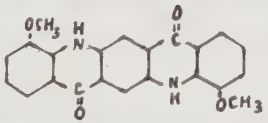
2,6 Dimethylchinacridon, nach der 1. Methode hergestellt, wurde zur Analyse bei 140° getrocknet. Die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt.

0,1740 g. Sbst: 0,4885g. CO_2 0,0784 g. H_2O

$C_{22}H_{16}N_2O_2$ Ber. C 77,64 H 4,75
Gef. " 76.57 " 5,00

Das Gemisch der p.Di-p.toluidoterephtalsäure mit der Borsäure schmilzt bei 280° und gleich danach tritt auch die Kondensation zu 2,6 Dimethylchinacridon ein.

4,8 Dimethoxychinacridon



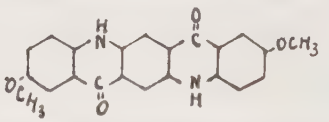
2,5 g. p.Di-o-anisidoterephtalsäure werden mit 13,5 g. Borsäure im Mörser gut verrieben. Das Gemisch wird im Trockenschrank auf 130° ca. 1/2 Stunde erhitzt, dann im breiten, einseitig zugeschmolzenen Rohr unter Umrühren mit einem Glasstab auf die Schmelztemperatur gebracht, die im Bereiche von 250° - 290° liegt. Bei 290° war das Gemisch völlig geschmolzen. Die Kondensation der Säure zum Chinacridon, die durch die Braunfärbung der anfangs violetten Schmelze zu erkennen ist, tritt erst bei 310° ein. Die Schmelze wird weiter auf 350° - 360° 3/4 Std. erhitzt. Die weitere Behandlung und Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgt in der gleichen Weise, wie es bei Chinacridondarstellung beschrieben ist (s. Seite26). Das 4,8 Dimethoxychinacridon wurde in der Ausbeute von 1,71 g. = 77% der Theorie gewonnen, in der Form eines amorphen, violetten Pulvers. Seine Löslichkeit im Pyridin, conz. Ammoniak und Nitrobenzol ist noch geringer, als die der oben beschriebenen Chinacridone; in alkoholischer Kalilauge und conz. Schwefelsäure die gleiche.

Analyse:

0,1373 g. Sbst: 0,3538 g. CO_2 0,0476 g. H_2O
0,1490 g. Sbst: 9,7 ccm N (19°, 778mm)

$C_{22}H_{16}N_2O_4$ Ber. 70,96 C 4,30 H 7,53 N
Gef. 70,27 " 3,85 " 7,80 "

2,6 Dimethoxychinacridon



entsteht durch die Kondensation der p.Di-p.anisidoterephtalsäure, die man auf die gleiche Weise, wie die oben beschriebene ausführt. Das Reaktionsprodukt ähnelt in seinen Eigenschaften dem vorigen.

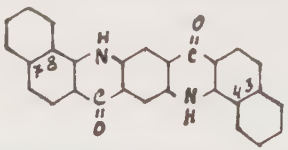
Analyse:

0,1614 g. Sbst: 10,8 ccm (22°, 767mm)

$C_{22}H_{16}N_2O_4$ Ber. N 7,52
Gef. " 7,81

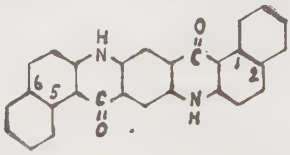
Die Kondensation der p.Di-p.anisidoterephtalsäure zum 2,6 Dimethoxychinacridon, welche nach der angegebenen Methode glatt verläuft, versagte bei allen früheren Versuchen.

3,4 ; 7,8 Dibenzochinacridon



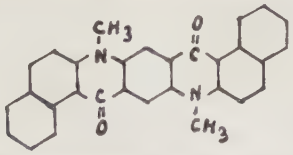
7,1 g. p.Di-α .naphtylaminoterephtalsäure werden mit 120 ccm 73%iger Schwefelsäure gut verrieben und das Gemisch in einem Glycerinbade unter Rühren mit dem Glasstab allmählich erwärmt. Bei 100° beginnt die Kondensation, welche an der Braunfärbung des Gemisches zu sehen ist. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten wird es in 1 Liter Wasser gegossen und warm abfiltriert. Dann wird das Chinacridon vom Filter abgespritzt und zur Entfernung der halbkondensierten Säure mit 1 ccm 50%iger Kalilauge ausgekocht. Das Chinacridon wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Die Substanz bildet ziegelrote Flocken. Die Ausbeute beträgt 6 g. = 92% der Theorie.

1,2 ; 5,6 Dibenzochinacridon



Dieses Chinacridon wird durch die Kondensation der p.Di-β .naphtylaminoterephtalsäure in analoger Weise dargestellt und ähnelt seinem Isomeren.

Di-N-methyl 1,2 ; 5,6 dibenzochinacridon



2 g. p.Di-p.naphtylaminoterephtalsäurediaethylester werden in einem Reagenzglase mit 3 ccm Dimethylsulfat versetzt und in dem Glycerinbade unter Rühren mit einem Glasstab 75 Minuten auf 100°-103° erwärmt.

In 1/2 Stunde wird die anfangs orange Lösung allmählich dunkel und zäh.

Das Reaktionsprodukt wird mit 150 ccm Wasser aus dem Reagenzglase in einen Kolben hinübergespült. Hierbei erstarrt die ölige, dunkelbraune Masse. Nach 1-stündigem Erhitzen des Kolbeninhalts zum Zerstören des Dimethylsulfats wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Filtrierpapier etwas getrocknet und mit ca. 35 ccm Alkohol im Kolben erhitzt. Zu der entstandenen Suspension werden 2 ccm 50%iger Kalilauge zugeführt. Das Gemisch wird 50 Minuten unter Rückfluss gekocht. Hierbei geht ein Teil der Substanz in braune Lösung, während der andere, der das Di-N-methyl 1,2;5,6 dibenzochinacridon ist, ungelöst zurückbleibt. Dieser wird zur Reinigung mit 35 ccm Alkohol und 15 ccm 50%iger Kalilauge gekocht und von der entstandenen rot-violetten Lösung abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das rohe Di-N-methyl 1,2; 5,6 dibenzochinacridon ist ein rötlich-braunes Pulver. Die Ausbeute beträgt 0,6 g. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Im Pyridin löst es sich schwer, bildet eine gelbe, grün fluorescierende Lösung und kristallisiert daraus in feinen orangen Nadeln. Im Nitrobenzol ist es etwas leichter mir oranger Farbe löslich und wird daraus in der gleichen Kristallform erhalten. Die Kristalle schmelzen unter Zersetzung über 400°.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Nitrobenzol umkristallisiert und bei 140° getrocknet.

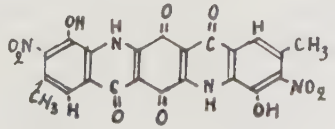
Analysen:

0,1191 g. Sbst: 0,3573 g. CO_2 0,0490 g. H_2O
0,1240 g. Sbst: 0,3689 g. " 0,0521 g. "
0,1115 g. Sbst: 6,2 ccm N (27°, 762,5mm)

$C_{30}H_{20}N_2O_2$	Ber.	C 81,79	H 4,55	N 6,36
	Gef.	" 81,81	" 4,55	" 6,35
	Gef.	" 81,14	" 4,74	

Di-nitro-di-keto-dioxy-2,6 dimethylchinacridon

dessen Oxy-keto- und Nitrogruppenstellung nicht bekannt sind. Eine seiner möglichen Strukturformeln ist die folgende:



1 g. 2,6 Dimethylchinacridon wird mit 20 ccm rauch. Salpetersäure von Sp.Gew. 1,52 allmählich versetzt. Es entsteht unter starkem Erwärmen eine tiefbraune Flüssigkeit. Diese wird 1 1/2 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, dann abgekühlt und ins Wasser gegossen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Das so gewonnene Di-nitro-keto-oxy 2,6 dimethalchinacridon ist ein hellbraunes Pulver, welches über 300° verkohlt und verbrennt. Die Ausbeute beträgt 0,6 g. = 41% der Theorie.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. Im heissen Nitrobenzol löst sie sich und scheidet sich beim Erkalten wieder amorph aus. In conz. Schwefelsäure geht sie mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Lösung. In Sodalösung ist sie unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 145° getrocknet.

Analyse:

0,1304 g. Sbst: 0,2538 g. CO_2 0,0364 g. H_2O
0,1052 g. Sbst: 10,3 ccm N ($20°$, 755^{mm})

$C_{22}H_{12}N_4O_{10}$ (492) Ber. C 53,85 H 2,43 N 11,38
Gef. " 53,08 " 3,10 " 11,33

Beim Kochen dieses Chinacridons in alkoholischer Kalilauge entsteht ein, im Alkohol unlösliches, dunkles Kaliumsalz.

Di-nitro-di-keto-di-acetoxy 2,6 dimethylchinacridon

Man übergiesst 0,3 g. Di-nitro-di-keto-di-oxy 2,6 dimethylchinacridon mit einer Mischung von 4 ccm Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen conz. Schwefelsäure und erwärmt 1/4 Stunde. Es entsteht eine gelbbraune Lösung, die in wenigen Minuten erst rotbraun, dann dunkelbraun wird. Die Lösung wird darauf langsam in Wasser gegossen. Man erhält dunkelbraune Flocken, die man abfiltriert, mit Wasser gut auswäscht und trocknet. Die Ausbeute beträgt 0,3 g. = 85% der Theorie.

Die Substanz sublimiert bei ca. 332°. Sie ist in heissem Eisessig ziemlich löslich und fällt daraus beim Erkalten in Flocken wieder aus. Im Aceton ist sie nur spurenweise löslich. Zur Analyse wurde die Substanz bei 145° getrocknet.

Analyse:

0,1358 g. Sbst: 0,2648 g. CO_2 0,0359 H_2O
0,1053 g. Sbst: 8,2 ccm N ($25°$, 765^{mm})

$C_{26}H_{18}N_4O_{12}$ (578,2) Ber. C 53,96 H 3,10 N 9,19
Gef. " 53,18 " 2,96 " 9,16

Dinitro-tetraoxy 2,6 dimethylchinacridon

0,3 g. Di-(nitro-keto-oxy)-2,6-dimethylchinacridon werden mit 1,2 g. gepulvertem Natriumsulfid vermischt. Die hierbei dunkel gewordene Substanz wird mit 10 - 11 ccm Sprit versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Der Alkohol nimmt eine schwach grünlich gelbe Färbung an, während das dunkle Reaktionsprodukt unlöslich bleibt. Dieses wird vom Alkohol und dem in ihm gelösten überschüssigen Natriumsulfid abfiltriert und mit Wasser versetzt. Es entsteht eine klare dunkel weinrot gefärbte Lösung, die alkalisch reagiert. Daraus wird durch Ansäuern das Dinitro-tetraoxy 2,6-dimethylchinacridon in Form eines schwarzbraunen Niederschlags gefällt. Die Substanz ist in kalter verd. Kalilauge und in heisser Sodalösung leicht löslich.

Eisessig, Pyridin, Anilin und Nitrobenzol lösen nur Spuren, wobei sich die Flüssigkeiten dunkel violettrot färben. In allen übrigen gebräuchlichen organischen Solvenzien ist das Dinitro-tetraoxydimethylchinacridon unlöslich. Die Substanz ist nicht schmelzbar; sie sublimiert bei 300°.

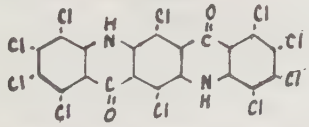
Aus Mangel an Substanz unterblieb die Bereitung eines Acetylderivats.

Analyse:

0,1327 g. Sbst: 13,1 ccm N (29°, 758^{mm})

$C_{22}H_{14}N_4O_{10}$ (M.G.494) Ber. N 11,34
Gef. " 11,39

Dekachlorchinacridon



1 g. Chinacridon wird in einem Rundkolben mit einigen Kriställchen Jod und 8 ccm Antimonpentachlorid (sp.Gew. 2,3) versetzt und 2 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Der Kolben wird mit einem angeschliffenen, durch Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Rückflusskühler verbunden.

Beim Zusatz des Antimonpentachlorids erwärmt sich das Gemisch, wird erst dunkelblau, dann, in ca. 1/4 Stunde grün, und schliesslich bildet sich allmählich, binnen 3/4 Stunden, eine braune Lösung, die sich nicht weiter verändert.

Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer braunen Masse. Dieses Reaktionsprodukt wird zur Entfernung des Antimons mehrfach mit rauchender Salzsäure erwärmt, abgesaugt und mit Salzsäure,dann mit Wasser ausgewaschen. Die auf der Nutsche zurückbleibende Substanz, die in rauch. Salzsäure völlig unlöslich ist, besteht aus einem Gemisch verschieden chlorierter Chinacridone und geringen Mengen eines Nebenproduktes vom sauern Charakter.

Zur Entfernung des letzteren wird das Rohprodukt in Sodalösung gekocht (150 ccm Wasser + 7 ccm gesättigter Sodalösung), abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute des Rohproduktes beträgt 1,9 g. Dieses wurde durch Kochen im Nitrobenzol gelöst. Aus der entstandenen Lösung fällt beim Erkalten Dekachloridchinacridon in Form langer brauner Spiesse aus. Die Ausbeute beträgt 0,62 g. = 29,5% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 360° - 365°.

Wird zur Kristallisation des Dekachloridchinacridons Anisol statt Nitrobenzol angewandt, so erhält man das Produkt in Form gelbgrüner Mikro-Nadeln, die bei ca. 330° - 335° braun werden und bei ca. 365° schmelzen.

Zur Analyse wurde die sowohl aus Nitrobenzol, wie aus Anisol umkristallisierte Substanz bei 135° - 140° getrocknet.

Analysen:

(aus Nitrobenzol umkristallisiert) 0,1198 g. Sbst. 0,1580 g. CO_2 0,0080 g. H_2O
" 0,1211 g. Sbst. 4,9 ccm N ($26°$, 761,5^{mm})
" 0,1582 g. Sbst. 0,3443 g. AgCl

(aus Anisol umkristallisiert) 0,1015 g. Sbst. 0,2217 g. AgCl

$C_{20}Cl_{10}H_2N_2O_2$ (M.G.657)	Ber.	C 36,53	H 0,31	N 4,26	Cl	54,03
	Gef.	" 35,97	" 0,75	" 4,63	"	53,84
					"	54,04

Dekachlorchinacridon ist in allen gebräuchlichen Solvenzien,ausser Nitrobenzol und Anisol, unlöslich. Die Chloratome im Molekül sind fest gebunden und werden schwer durch Hydroxylgruppen ersetzt. Nach 4-stündiger Behandlung des Dekachlorchinacridons mit kochender 10%iger alkoholischer Kalilauge war der Chlorgehalt der gleiche wie vorher.

Ausführung des Versuches:

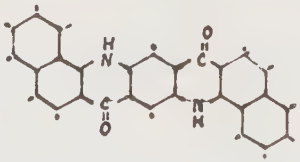
Eine Suspension von 0,3 g. Dekachloridchinacridon in 6 ccm Alkohol wurde mit 5 - 6 Tropfen 50%iger Kalilauge versetzt und 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Substanz ging zum grössten Teil in rotbraune Lösung über. Beim Giessen derselben in Wasser fielen gelblich-grüne Flocken aus. Die Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure angesäuert, und der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,2 g.

Analysen:

0,0807 g. Sbst: 0,1776 g. AgCl
0,1115 g. Sbst: 0,2413 g. AgCl

$C_{20}Cl_{10}H_2N_2O_2$	Ber.	Cl 54,03		
	Gef.	" 54,44	53,55	

Dodekachlordioxy 3,4;7,8 dibenzochinacridon



Die Stellung der Oxygruppen ist nicht bekannt.

3 g. Dibenzochinacridon werden in einem Rundkolben mit 32 ccm = 75 g. Antimonpentachlorid und einigen Kristallen Jod 3 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt. Der Kolben wird mit einem angeschliffenen,durch Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Ruckflusskühler verbunden. Die rotviolette Substanz wird beim Erwärmen dunkel und schäumt in wenigen Minuten infolge heftiger Salzsäureentwicklung auf. Bald darauf verläuft die Reaktion ruhiger, und es bildet sich allmählich eine braune, grün fluorescierende Lösung. Nach 1 1/2 Stunden hört die Salzsäureentwicklung auf. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt. Das Rohprodukt wird in der, bei der Darstellung des Dekachlorchinacridons angegebenen Weise gereinigt, um Antimonpentachlorid und das saure Nebenprodukt zu entfernen. Bei der letzteren Operation, die man durch Kochen der Substanz in Sodalösung ausführt, wird etwas Chlor abgespalten, wobei Dodekachlordioxydibenzochinacridon entsteht. Die Chlorabspaltung bei der obigen Behandlung ist durch den Gehalt des Waschwassers an Chlorionen nachweisbar. Man gewinnt das Rohprodukt in einer Ausbeute von 4 g. Dieses ist ein Gemisch verschieden chlorierter Chinacridonen neben Dodekachlordioxydibenzochinacridon. Um das letztere zu isolieren, erhitzt man die Substanz im Amylalkohol und filtriert die entstandene Lösung von dem nicht

näher untersuchten, ungelöst gebliebenen Teil. Aus Amylalkohol wird Dodekachlordioxydibenzochinacridon in Form brauner Mikrokristalle gewonnen. Diese schmelzen unter Zersetzung bei 380° - 390°. Die Ausbeute beträgt 0,7 g. = 11,6% der Theorie.

Die Substanz wird leicht in kalter alkoholischer Kalilauge gelöst. Aus der entstandenen braunen Lösung fällt sie nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern in Form brauner Flocken aus.

Zur Analyse wurden die Kristalle bei 135° getrocknet.

Analysen:

0,0757 g. Sbst: 0,1080 g. CO_2 0,0100 g. H_2O
0,0907 g. Sbst: 3,2 ccm N ($^{21°}$, 752 mm)
0,0787 g. Sbst: 0,1570 g. AgCl

$C_{28}H_4Cl_{12}N_2O_4$(857,5)) Ber. C 39,18 H 0,46 Cl 49,65 N 3,26
Gef. " 38,91 " 1,46 " 49,35 " 4,05

Durch Erwärmen des im Benzoylchlorid gelösten Dodekachlordioxydibenzochinacridons gelingt es, die Hydroxylgruppen durch Benzoylreste zu ersetzen. Das entstandene Benzoylprodukt ist dunkelbraun und in alkoholischer Kalilauge unlöslich.

Bei der Kristallisation des Dodekachlordioxydibenzochinacridons bleiben die niedriger chlorierten Chinacridone in Lösung. Der im Amylalkohol unlösliche Teil des Reaktionsproduktes, der 1,5 g. beträgt, ist vermutlich Tetradekachlordibenzochinacridon. Die Reindarstellung dieser Substanz ist jedoch nicht gelungen, da sie in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien praktisch unlöslich ist, während aus Nitrobenzol, in dem sie sich glatt löst, sich nicht kristallisieren lässt.

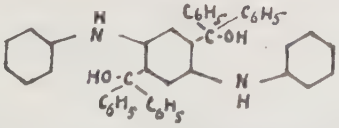
Dodekachlordioxydibenzochinacridon entsteht gleichfalls, doch nur in geringer Ausbeute, bei der direkten Einwirkung des Antimonpentachlorids auf die Di-α-naphtylaminoterephtalsäure.

Analyse:

0,1077 g. Sbst: 0,2810 g. AgCl

$C_{28}H_4N_2O_4Cl_{12}$(857,5) Ber. Cl 49,65
Gef. " 50,07

Dianilidotetraphenylxylylenglykol



Man bereitet sich zunächst das Grignard-Reagenz, indem man zu 2 g. Magnesium, die sich in einem 1/4 Liter-Rundkolben befinden, ein Gemisch von 12,5 g. Brombenzol und 50 ccm Aether zutropft. Zu dem entstandenen Phenylmagnesiumbromid wird die warme Lösung von 2,5 g. Dianilidoterephtalsäurediaethylester in 60 ccm Benzol unter Erwärmen des Kolbens zugetropft. Hierbei entsteht eine violette Flüssigkeit, die allmählich eine Grünbraunfärbung annimmt. Gleichzeitig scheidet sich ein heller, grünlichgelber Niederschlag ab. Schliesslich verschwindet die Grünfärbung. Die Flüssigkeit wird hellbraun, der Niederschlag gelb. Das Reaktionsgemisch wird noch ca. 2 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsflüssigkeit unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das

abgeschiedene Dianilidotetraphenylxylylenglykol wird auf einer Nutsche abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Die Ausbeute des Rohproduktes beträgt 2,5 g. = 64,7% der Theorie. Das Glykol wird aus Xylol umkristallisiert und in Form kleiner Schneeflocken ähnlicher Kristalle erhalten. Es schmilzt bei 275° - 280° unter Violettrotfärbung.

Zur Analyse wurde das Dianilidotetraphenylxylylenglykol bei 135° getrocknet. Das weisse kristalline Pulver wird schwach violettrot gefärbt, indem sich teilweise das Schmelzprodukt bildet.

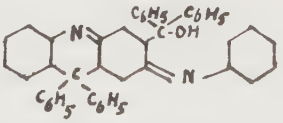
Analyse:

0,1345 g. Sbst: 0,4183 g. CO_2 0,0680 g. H_2O
0,1605 g. Sbst: 5,5 ccm N ($^{17°}$, 757^{mm})

$C_{44}H_{36}N_2O_2$ Ber. C 84,57 H 5,81 N 4,4
Gef. " 84,82 " 5,62 " 3,9

Das p.Dianilidotetraphenylxylylenglykol ist im heissen Xylol ziemlich leicht löslich. Die Lösung ist rot. Schwerer löst sich das Glykol unter Gelbfärbung im Benzol und Aceton.

Durch Schmelzen des Dianilidotetraphenylxylylenglykols entsteht folgendes, von einem meso-Dihydro-diphenylacridin abgeleitetes p.Chinonimin derivat:



1 g. p.Dianilidotetraphenylxylylenglykol wird in einem Reagenzglase im Metallbade auf 270° - 280° erhitzt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Glykol zu einer dunkel-violett gefärbten Flüssigkeit. Sobald die ganze Substanz geschmolzen ist, wird das Reagenzglas aus dem Metallbade herausgenommen. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer violetten, harten Masse. Sie wird mit Pyridin versetzt und erwärmt. Hierbei entsteht eine rotviolett fluorescierende Lösung. Ungelöst bleibt das Tetraphenyltetrahydrochinacridon als weisser Rückstand zurück. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat ins Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich aus der Lösung das Reaktionsprodukt in Form fein verteilter violetter Flocken aus.

Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff. Durch Wasser werden aus den Aceton- und Eisessiglösungen grüne Flocken gefällt. In Benzol ist das violettrote Produkt in der Kälte ziemlich löslich. In Pyridin löst es sich leicht auf und wird durch Wasser unverändert wiedergewonnen. Steht die heiss gesättigte Pyridinlösung längere Zeit, so fällt die Substanz in sehr kleiner Ausbeute in Form kleiner, roter Stäbchen aus. Die Ausbeute des aus Pyridinlösung mit Wasser gefällten Produktes beträgt 0,4 g. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 153°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 90°, dann im Vakuumexsiccator getrocknet.

Analysen:

0,1476 g. Sbst: 0,4677 g. CO_2 0,0705 g. H_2O
0,1560 g. Sbst: 6,3 ccm N ($^{26°}$, 762^{mm})
0,2000 g. Sbst: 8,8 ccm N (26°, 760^{mm})
0,2928 g. Sbst: in Benzol: 16,6 g. Depr.: 0,155°
0,2756 g. Sbst: in Eisessig: 16,05 g. " 0,113°

$C_{44}H_{32}N_2O_1$	Ber.	C 87,41	H 5,34	N 4,63	Mol.Gew.	604
	Gef.	" 86,42	" 5,30	" 4,62	" "	532
	Gef.			" 5.02	" "	592

Die Analyse würde auch auf eine um 2 Wasserstoffatome reichere Formel stimmen. Eine solche Formel erklärt jedoch nicht die Farbigkeit der Substanz. Ausserdem wäre nicht einzusehen, dass die violette Substanz beim Erhitzen auf ca. 280° sich nicht wenigstens teilweise zum Tetraphenyltetrahydrochinacridin kondensieren würde. Dieses ist jedoch nicht der Fall.

Versuch:

0,4 g. violetter Substanz werden 1/2 Stunde in einem Metallbad bei ca. 280° erhitzt. Nach Erkalten wurde die erstarrte Schmelze im Pyridin gelöst. Die entstandene klare Lösung, die keinen Rückstand enthielt, wurde ins Wasser gegossen. Hierbei fielen violette Flocken aus, die die gleichen Eigenschaften hatten, wie vorher. Die Ausbeute an getrockneter Substanz betrug 0,37 g.

Durch die Behandlung dieser Substanz mit Essigsäureanhydrid allein gelang es nicht, Acetylreste in das Molekul einzuführen.

Analyse:

0,1409 g. Subst. C,4463 g. CO_2 0,0630 g. H_2O

für unveränd. Acridinderivat

$C_{44}H_{32}N_2O_1$ (604)	Ber.	C 87,41	H 5,34
	Gef.	" 86,39	" 4,97

Wird diese Substanz mit Essigsäureanhydrid, das mit einer Spur conz. Schwefelsäure vermischt ist, 1/4 Stunde zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel braun und fluoresciert grün. Der ungelöst gebliebene dunkel gefärbte Teil zeigt eine andere Lösungsfarbe. Er ist in Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol, Pyridin auch leicht löslich, aber die Lösungen sind grün bis braun gefärbt. Wird die braune Pyridinlösung ins Wasser gegossen und mit Salzsäure angesäuert, so fällt das Reaktionsprodukt in Form brauner Flocken aus.

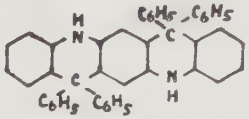
Das gleichfalls beim Schmelzen des Glykols entstandene Tetraphenyltetrahydrochinacridin, welches in Pyridinlösung als weisser Rückstand zurückblieb, wurde abfiltriert und zur Analyse aus Nitrobenzol umkristallisiert und bei 135° getrocknet.

Analyse:

0,1418 g. Sbst: 0,4646 g. CO_2 0,0655 g. H_2O

$C_{44}H_{32}N_2$	Ber.	C 89,75	H 5,48
	Gef.	" 89,36	" 5,13

meso-Tetraphenyltetrahydrochinacridin



1. Methode:

0,5 g. p.Dianilidotetraphenylxylylenglykol werden in einem Rundkolben mit 40 ccm Methylaethylketon versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Hierbei geht die Substanz in Lösung. Dann wird in der Siedehitze Salzsäuregas eingeleitet. Hierbei färbt sich die anfangs gelbe

Flüssigkeit violett und bald darauf beginnt ein weisser feinkörniger Niederschlag sich abzuscheiden. Nach beendigter Reaktion wird das Produkt, in dem Tetraphenyl-tetrahydrochinacridin vorliegt, abfiltriert und mit Methylaethylketon, Aceton und Aether ausgewaschen.Die Ausbeute beträgt 0,4 g. = 85% der Theorie. Es ist in sämtlichen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Nitrobenzol, unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei 395°. Die Schmelze ist dunkelbraun. Schon beim Trocknen bei 130° färbt sich das weisse Reaktionsprodukt bräunlich.

2. Methode:

0,5 g. p. Dianilidotetraphenylxylylenglykol werden wie vorher in 40 ccm Methylaethylketon gelöst. Zu der entstandenen heissen Lösung wird 1 ccm Bromwasserstoff-Eisessig zugesetzt und das Gemisch einige Minuten zum Sieden erhitzt. Hierbei entsteht wie bei der 1. Methode erst eine Rotviolettfärbung der Lösung und alsdann beginnt die Abscheidung von Tetraphenyl-tetrahydrochinacridin.

Nach Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen beträgt die Ausbeute 0,3 g. = 63% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt bei 130° getrocknet.

Analyse:

0,1356 g. Sbst: 0,4408 g. CO_2 0,0693 g. H_2O

$C_{44}H_{32}N_2$	Ber.	C 89,75	H 5,48
	Gef.	" 88,6	" 5,68

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurde über die Darstellung einiger p. Diarylaminoterephtalsäuren berichtet. Bei der Prüfung ihrer Eigenschaften wurde das p.Di-p.toluidoterephtalsäurediamid hergestellt und dadurch die Zahl der früher bekannten Diamide der p. Diarylaminoterephtalsäuren erweitert. Danach wurde ein verbessertes Verfahren für die Kondensation der Säuren zu Chinacridonen gesucht und die Eigenschaften der letzteren untersucht. Es erweist sich hierbei, dass die Kondensation derjenigen Säuren, die zu den rein linearen Chinacridonen führt, sich schwerer vollzieht als solche, die die Bildung linear-angulärer Chinacridone bewirkt. Die letzteren sind schon früher in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Einwirkung der 73%igen Schwefelsäure auf p.Di-naphtylaminoterephtalsäuren erhalten worden. Die p. Dianilidoterephtalsäure und ihre Homologen, die bei der gleichen Behandlung unreine Produkte liefern, werden durch die Einwirkung des Phosphorpentoxyds auf ihre Suspensionen nur in geringer Ausbeute zu den gewünschten Chinacridonen kondensiert. Die Bildung des Di-methtoxychinacridons aus der p.Dianisidoterephtalsäure versagte bei allen früher angewandten Methoden.

Werden aber diese Säuren mit der gewöhnlichen Borsäure gut verrieben und das entstandene Gemisch zum Schmelzen gebracht, so tritt etwas über der Schmelztemperatur die Kondensation ein, die in ca. 1/2 Stunde zu den reinen Chinacridonen mit einer Ausbeute von 70% - 90% der Theorie führt.

Die Di-naphtylaminoterephtalsäureester lassen sich durch die Einwirkung des Dimethylsulfats zu den N-methylierten Chinacridonen kondensieren. Diese lösen sich nicht in alkoholischer Kalilauge, da sie kein ersetzbares Wasserstoffatom haben.

Vergeblich waren die Versuche, ein Oxydations- oder Reduktionsderivat der Chinacridone zu erhalten. Sowohl bei der Einwirkung von Bleidioxyd auf die benzolische Suspension des Chinacridons, wie bei seiner Behandlung mit Zink und Salzsäure, Zink und Essigsäure, oder beim Eintragen von Natrium in seine alkoholische Suspension, -bleibt das Chinacridon unverändert.

Erfolglos ist auch der Versuch gewesen, den Sauerstoff des in Benzol suspendierten Chinacridons mittels Phosphorpentasulfid durch Schwefel zu ersetzen.

Positive Ergebnisse gab die Einführung der Chloratome. Versetzt man diese, wegen ihrer allgemeinen Unlöslichkeit zu Umsatzreaktionen schwer zugänglichen Chinacridone mit Antimonpentachlorid und erhitzt das Gemisch in Gegenwart von etwas Jod, der zur Katalyse dient, so löst sich die Substanz und es tritt eine durch Salzsäureentwicklung bemerkbare Reaktion ein. Man erhält ein Gemisch von verschieden chlorierter Chinacridonen. Aus diesem Gemisch werden die höchst halogenierten Produkte isoliert und identifiziert. Auf diese Weise sind folgende Chinacridone behandelt und ihre Chlorderivate erhalten:

1. Chinacridon $\xrightarrow{Sb\,Cl_5}$ Dekachlorchinacridon

2. 3,4;5,6 Dibenzochinacridon $\xrightarrow{Sb\,Cl_5}$ $\xrightarrow{Na_2CO_3}$ Dioxydodekachlor 3,4;5,6 - dibenzochinacridon

Die Hydroxylgruppen der letztgenannten Verbindung stammen von der hydrolytischen Abspaltung des Chlors bei der Behandlung des Re-

aktionsproduktes mit Sodalösung. Diese Behandlung ist notwendig, da sich bei der Einwirkung des Antimonpentachlorids auf die Chinacridone ein Spaltprodukt von saurem Charakter bildet, welches von dem Hauptprodukt hierdurch entfernt wird. Die Chloratome der hergestellten Chlorderivate sind sehr schwer verseifbar.

Es ist ferner gelungen, Nitroderivate der Chinacridone herzustellen. Die Nitrierung kann auf zweierlei Weisen unternommen werden.

1. Das Chinacridon wird direkt in rauch. Salpetersäure gelöst, die entstandene Lösung zum Sieden erhitzt und nach Erkalten ins Wasser gegossen. Auf diese Weise wurde das 2,6 Dimethylchinacridon zu dem Dinitro-diketo-dioxy-2,6-dimethylchinacridon gleichzeitig nitriert und oxydiert. Wird dieses mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenigen Tropfen conz. Schwefelsäure erhitzt, so treten zwei Acetyreste in das Molekül.

2. Nach dem zweiten Verfahren werden die Chinacridone in conz. Schwefelsäure gelöst, zu der entstandenen Lösung unter Eiskühlung rauch. Salpetersäure zugetropft und das Gemisch auf 95° - 100° in einem Wasserbade erhitzt. Beim Eingiessen der Lösung ins Wasser scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form goldgelber Flocken aus. Wird diese Behandlung auf das Chinacridon selbst angewandt, so entsteht ein Gemisch von Di- und Tetranitrochinacridonen, denen vielleicht auch etwas oxydierter Nitroderivaten beigemengt ist. Eine Trennung der entstandenen Produkte ist nicht gelungen. Das 1,2;5,6 Dibenzochinacridon und das 1,2;5,6 Dibenzo-di-N-methylchinacridon liefern bei dieser Behandlung ein Gemisch oxydierter Tetranitroderivate, deren Trennungsversuche gleichfalls vergeblich waren.

Im Anschluss an die Arbeit wurde das p.Dianilidotetraphenylxylylenglykol durch die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf den p.Dianilidoterephtalsäureester und darauf folgende Verseifung der Magnesiumverbindung hergestellt.

Darauf wurde das Schmelzprodukt des Glykols untersucht, welches aus dem weissen Tetraphenyltetrahydrochinacridin und einer violetten Substanz besteht. Dieses wurde übereinstimmend mit seinem Verhalten und Analysen als ein p.Chinoniminderivat definiert.

Bei den Versuchen, die Hydroxylgruppen des Glykols durch Chlor zu ersetzen, 1. durch Einleiten gasformiger Salzsäure in seine Methylaethylketonlösung, sowie 2. durch Erwärmen der Lösung mit Eisessig-Bromwasserstoff, trat statt Chlorsubstitution die Kondensation des Glykols zu dem schon früher bekannten Tetraphenyltetrahydrochinacridin ein.

Verzeichnis

der im Laufe der Arbeit neu dargestellten Substanzen

1.	p.Di.p.toluidoterephtalsäurediamid, kleine, breite, braune Stäbchen	Schmp. 310°
2.	2,6 Dimethylchinacridon, amorphes, rotviolettes Pulver	Verkohlt oberhalb 400°
3.	4,8 Dimethylchinacridon, amorphes, rotviolettes Pulver	
4.	4,8 Dimethoxychinacridon, amorphes, rotviolettes Pulver	
5.	2,6 Dimethoxychinacridon, amorphes, violettes Pulver	
6.	1,2;5,6 Dibenzo-di-N-methylchinacridon, feine, orange Nadeln	
7.	Dinitro-diketo-dioxy 2,6 dimethyl-chinacridon, amorphes, braunes Pulver	Verkohlt oberhalb 300°
8.	Dinitro-diketo-diacetoxy 2,6 dimethyl-chinacridon, amorphes, dunkelbraunes Pulver	Verkohlt bei 332°
9.	Dinitro-tetraoxy 2,6 dimethylchinacridon, dunkelbraunes, amorphes Pulver	Verkohlt oberhalb 300°
10.	Dekachlorchinacridon:	
	a) lange, braune Spiesse (aus Nitrobenzol umkristallisiert)	Schmp. 360° - 365°
	b) gelbgrüne Nadeln (aus Anisol umkristallisiert)	Braunfärbung bei 330°-335° Schmp. 365°
11.	Dodekachlordioxy 3,4;7,8 dibenzochina-cridon, braune Mikrokristalle	Schmp. 380° - 390°
12.	Von einem meso-Dihydro-diphenylacridon abgeleitetes p.Chinon iminderivat, rotviolettes Pulver	Schmp. 153°

L e b e n s l a u f

Als Tochter des Dipl.-Ingenieurs Semen Pantschenko bin ich am 4. August 1894 in Rostow am Don (Russland) geboren. Ich besuchte zuerst das Gymnasium in Rostow, dann die Schule des St. Katharina-Ordens in St. Petersburg, an der ich 1912 die Schlussprüfung ablegte. Ein Semester studierte ich an der Universität in Rostow Naturwissenschaften und 1920 verliess ich der politischen Verhältnisse wegen Russland.

1921 kam ich nach Berlin und begann meine Studien an der Friedrich-Wilhelms-Universität mit der kleinen Matrikel. 1924 legte ich am Deutschen Institut für Ausländer an der Universität Berlin die Ergänzungsprüfung nach den Anforderungen eines preussischen Realgymnasiums ab. Am 6. November 1924 wurde ich voll immatrikuliert. Nach den im Jahre 1928 bestandenen Verbandsprüfungen arbeitete ich an der Dissertation in der Technischen Hochschule Berlin.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7